

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения  
Российской академии наук

На правах рукописи

*Перейма Василий Юрьевич*

**Синтез и исследование нанесенных NiW катализаторов  
гидропереработки нефтяных фракций**

(02.00.15. – Кинетика и катализ)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата  
химических наук

Научный руководитель  
кандидат химических наук  
Климов Олег Владимирович

Новосибирск – 2017

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	12
1.1 Процессы гидропереработки нефтяных фракций, направленные на получение дизельного топлива.....	12
1.1.1 Гидроочистка дизельных фракций.....	14
1.1.2 Гидрокрекинг вакуумного газойля .....	19
1.2 Катализаторы для процессов гидропереработки нефтяных фракций .....	25
1.2.1 Структура активного сульфидного компонента катализаторов гидропереработки.....	26
1.3 Подходы к приготовлению катализаторов гидропереработки.....	36
1.3.1 Носители для катализаторов гидропереработки .....	37
1.3.2 Подходы к синтезу активного сульфидного компонента на поверхности носителя.....	40
Заключение .....	56
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	58
2.1 Используемые реактивы.....	58
2.2 Разработка метода приготовления пропиточных растворов .....	58
2.3 Приготовление носителей для катализаторов.....	59
2.3.1 Приготовление носителя $Al_2O_3$ для катализаторов гидроочистки дизельных фракций.....	59
2.3.2 Приготовление ААС- $Al_2O_3$ носителя для катализаторов гидрокрекинга ВГО.....	59
2.4 Приготовление катализаторов .....	60
2.4.1 Приготовление катализаторов гидроочистки $NiW/Al_2O_3$ .....	60
2.4.2 Приготовление $NiW/ААС-Al_2O_3$ катализаторов гидрокрекинга ВГО.....	61
2.5 Сульфидирование катализаторов .....	61
2.5.1 Методика газофазного сульфидирования катализаторов .....	62
2.5.2 Методика жидкофазного сульфидирования катализаторов .....	62

2.6 Методы исследования физико-химических свойств пропиточных растворов и катализаторов .....	63
2.7 Методики тестирования катализаторов .....	67
ГЛАВА 3. Синтез и изучение пропиточного раствора .....	71
3.1 Разработка метода приготовления пропиточных растворов для синтеза катализаторов гидропереработки из паравольфрамата аммония.....	71
3.2 Изучение состояния вольфрама и никеля в пропиточном растворе .....	75
3.2.1 Исследование растворов методами колебательной спектроскопии .....	75
3.2.2. Исследование растворов методом $^{183}\text{W}$ и $^{13}\text{C}$ ЯМР спектроскопии .....	78
3.2.3. Исследование комплексных соединений в пропиточном растворе методом UV-Vis спектроскопии .....	81
Заключение к главе 3 .....	82
ГЛАВА 4. Изучение влияния условий предварительной термообработки и соотношения Ni/W на свойства NiW/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> катализаторов .....	83
4.1 Изучение влияния температуры предварительной термообработки на свойства NiW/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> катализаторов .....	83
4.1.1 Данные элементного анализа.....	83
4.1.2 Термогравиметрический анализ с дифференциальной сканирующей калориметрией .....	85
4.1.3 ИК и КР спектроскопия катализаторов в оксидной форме .....	87
4.1.4 H <sub>2</sub> -Температурно-программируемое восстановление катализаторов в оксидной форме .....	90
4.1.5 РФЭС катализаторов в сульфидной форме .....	92
4.1.6 ПЭМ ВР.....	94
4.1.7 Тестирование NiW-(0,5)-Т/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> катализаторов в реакциях ГДС ДБТ, ГДА хинолина и гидрирования нафталина .....	97

4.1.8 Обсуждение связи между температурой предварительной термообработки, морфологией активного компонента и каталитическими свойствами NiW/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> катализаторов .....	98
4.2 Изучение влияние соотношения Ni/W на свойства NiW/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> катализаторов .....	100
4.2.1 Изучение морфологии активного сульфидного компонента .....	100
4.2.2 Результаты тестирования NiW-(x)-300/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> катализаторов в реакциях ГДС ДБТ, ГДА хинолина и гидрирования нафталина .....	102
4.2.3 Обсуждение влияния соотношения Ni/W на каталитические свойства NiW/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> катализаторов .....	103
4.3 Каталитические свойства оптимизированного NiW/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> катализатора в гидроочистке дизельного топлива с добавкой ЛГКК .....	103
Заключение по главе 4.....	105
ГЛАВА 5. Влияние температуры предварительной термообработки на свойства NiW/ASA-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> катализаторов гидрокрекинга ВГО .....	106
5.1 Выбор кислотного компонента для катализаторов гидрокрекинга ВГО.....	106
5.2 Текстурные характеристики носителя и катализаторов .....	106
5.3 Содержание углерода в катализаторах .....	109
5.4 Температурно-программируемая десорбция аммиака.....	110
5.4 ПЭМ NiW/ASA-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> катализаторов в сульфидной форме .....	111
5.5 Результаты каталитических испытаний NiW/ASA-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в гидрокрекинге ВГО.....	114
5.6 Обсуждение связи между морфологией NiM/AAC-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> катализаторов и каталитическими характеристиками в гидрокрекинге ВГО .....	119
Заключение по главе 5.....	120
ВЫВОДЫ.....	122
Список литературы .....	125

## **Список сокращений**

ВГО – вакуумный газойль

ЛГКК – легкий газойль каталитического крекинга

ААС – аморфный алюмосиликат

ПЭМ ВР – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

H<sub>2</sub>-ТПВ – температурно-программируемое восстановления водородом

ХА – хелатирующий агент

ЛК – лимонная кислота

ЭДТУК – этилендиаминтетрауксусная кислота

ПВА – паравольфрамат аммония

ДБТ - дибензотиофен

## **ВВЕДЕНИЕ**

### **Актуальность темы исследования**

Процессы гидропереработки нефтяных фракций, включающие процессы гидроочистки и гидрокрекинга, являются наиболее крупномасштабными процессами нефтепереработки и имеют ключевое значение для производства моторных топлив, соответствующих требованиям современных экологических стандартов. В последнее десятилетие на территории России происходило постепенное введение новых, всё более жестких, стандартов качества на моторные топлива. В настоящее время требования к моторным топливам на территории России устанавливаются Техническим регламентом Таможенного союза ТР ТС-013-2011 (с изменениями на 2 декабря 2015 года). В соответствии с данным регламентом содержание серы в выпускаемом дизельном топливе не должно превышать 10 мг/кг, содержание полиароматических соединений – не более 8 мас.%, цетановое число – не менее 51. Существующие тенденции в области нефтепереработки затрудняют выпуск моторных топлив, соответствующих требованиям регламента. Так, по мере исчерпания запасов легких нефтей, происходит вовлечение в переработку все более тяжелых и высокосернистых нефтей, что приводит к ухудшению качества сырья процессов гидроочистки и гидрокрекинга. Также, увеличение глубины переработки нефти приводит к увеличению доли вторичных дистиллятов, в частности, среднедистиллятных фракций каталитического крекинга и коксования, характеризующихся повышенным содержанием полиароматических и труднопревращаемых серосодержащих соединений. Указанные тенденции в сочетании с требованиями к моторным топливам приводят к необходимости совершенствования катализаторов гидропереработки. В настоящее время в России практически все установки гидроочистки и гидрокрекинга эксплуатируются с использованием зарубежных катализаторов, в качестве лицензиаров выступают компании Axens, Haldor Topsøe, Exxon Mobil, UOP, Chevron и др. Состав и способ приготовления катализаторов

гидропереработки являются предметом “know-how” выпускающих их компаний. Разработка отечественных катализаторов гидропереработки является важной задачей, имеющей стратегическое значение.

В процессах гидропереработки нефтяных фракций наиболее широко используются нанесенные катализаторы на основе сульфидов молибдена либо вольфрама, промотированных кобальтом либо никелем. Для катализаторов, содержащих композицию Ni-W в составе сульфидного компонента, характерна повышенная активность в реакциях гидрирования, что делает NiW катализаторы перспективным вариантом для процессов гидрокрекинга тяжелых нефтяных дистиллятов и гидроочистки дизельных фракций с повышенным содержанием полиароматических соединений.

Наибольшее промышленное значение для приготовления нанесенных катализаторов гидропереработки имеет метод пропитки. В научных работах для приготовления нанесенных NiW катализаторов методом пропитки наиболее часто используют метавольфрамат аммония. Метавольфрамат аммония (МВА) обладает высокой растворимостью в воде и хорошо подходит для приготовления нанесенных NiW катализаторов, однако МВА является сравнительно дорогим вольфрамсодержащим сырьем и не производится на территории России в промышленных масштабах. Другим сырьем, потенциально пригодным для производства NiW катализаторов гидропереработки и промышленно производимым на территории России, является паравольфрамат аммония (ПВА). Однако, ПВА обладает низкой растворимостью в воде и водных растворах аммиака, что затрудняет его использование для синтеза нанесенных NiW катализаторов гидропереработки. Таким образом, актуальной задачей представляется разработка методов синтеза нанесенных NiW катализаторов гидропереработки из паравольфрамата аммония.

Согласно современным представлениям наиболее активным компонентом катализаторов гидропереработки является полностью сульфидированная Ni(Co)-Mo(W)-S фаза типа II. Катализаторы, содержащие

вольфрам в составе активного компонента (NiW и CoW) значительно труднее подвергаются сульфидированию в сравнении с молибденсодержащими аналогами (NiMo и CoMo), что затрудняет селективное образование активного сульфидного компонента. Актуальной задачей является оптимизация метода приготовления с целью обеспечить селективное образование активного компонента катализатора. В настоящее время катализаторы гидропереработки, содержащие вольфрам в составе активного компонента, изучены в значительно меньшей степени в сравнении с молибденсодержащими аналогами, поэтому изучение влияния условий приготовления на структуру и свойства сульфидных NiW катализаторов гидропереработки представляет несомненный интерес.

Таким образом, суммируя изложенное выше, разработка метода приготовления нанесенных NiW катализаторов гидропереработки из паравольфрамата аммония и изучение влияния условий приготовления катализаторов на их структуру и каталитические свойства является весьма актуальной задачей, имеющей как научное, так и прикладное значение.

### **Цель работы**

Целью данной работы является разработка способа приготовления нанесенных NiW катализаторов гидроочистки дизельных фракций и гидрокрекинга вакуумного газойля с использованием паравольфрамата аммония в качестве вольфрамсодержащего сырья и изучение влияния условий приготовления катализаторов на морфологию активного компонента и каталитические свойства.

В соответствии с целью работы были поставлены следующие задачи:

1. Разработка способа приготовления пропиточных растворов для приготовления катализаторов гидропереработки, содержащих никель и вольфрам, с использованием паравольфрамата аммония в качестве вольфрамсодержащего сырья.

2. Изучение состояния металлов в пропиточном растворе и в нанесенном на поверхность носителя состоянии.

3. Изучение влияния условий термообработки и соотношения Ni/W на морфологию активного компонента и каталитические свойства NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов гидроочистки дизельных фракций.

4. Изучение влияния условий термообработки на морфологию активного компонента и каталитические свойства NiW/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов гидрокрекинга вакуумного газойля.

**Научная новизна** определяется совокупностью полученных результатов:

1. Разработан способ приготовления пропиточных растворов для приготовления катализаторов гидропереработки с использованием в качестве исходных реагентов паравольфрамата аммония, гидроксида никеля (II) и лимонной кислоты.

2. Установлено, что в получаемых в соответствии с разработанным способом пропиточных растворах вольфрам присутствуют в форме комплексных солей  $[W_2O_5(Cit)_2]^{6-}$  с аквагидратированными ионами никеля  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ , выступающими в качестве противоионов.

3. Изучено влияние температуры термообработки на морфологию NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов в оксидной и сульфидной форме. Показано, что наибольшая активность в реакциях гидродесульфидирования ДБТ, гидрирования нафталина и гидродеазотирования хинолина NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора достигается при температуре предварительной термообработки 300°C, приведено объяснение связи между морфологией активного компонента и каталитическими характеристиками.

4. Изучено влияние температуры термообработки на структуру и каталитические свойства NiW/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов гидрокрекинга вакуумного газойля. Показано, что при нанесении предшественников активного компонента на носитель, содержащий аморфный алюмосиликат, и

термообработке в интервале 120-550°C с последующим сульфидированием количество сильных кислотных центров сохраняется. Определено влияние температуры предварительной термообработки NiW/ААС-Аl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на конверсию вакуумного газойля, выход дизельной фракции и на содержание в продукте гидрокрекинга серы, азота и полиароматических соединений.

### **Оценка достоверности результатов исследований**

Достоверность полученных экспериментальных результатов подтверждается проведением измерений с помощью стандартных приборов и оборудования по методикам, общепризнанным научным сообществом. Экспериментальные результаты воспроизводятся с течением времени и согласуются с литературными данными. Результаты исследований опубликованы в научно-исследовательских журналах, рецензируемых ведущими специалистами в области катализа.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Способ приготовления пропиточного раствора и нанесенных NiW катализаторов гидропереработки с использованием паравольфрамата в качестве вольфрамсодержащего сырья.
2. Состояние вольфрама и никеля в пропиточном растворе, получаемом в соответствии с разработанным способом.
3. Влияние температуры предварительной термообработки и соотношения Ni/W на морфологию нанесенных предшественников активного компонента, активного компонента и каталитические свойства NiW/Аl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов гидроочистки.
4. Влияние температуры предварительной термообработки на кислотные свойства, морфологию активного компонента и каталитические свойства NiW/ААС-Аl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов гидрокрекинга вакуумного газойля.

### **Личный вклад автора**

Автор участвовал в постановке задач, решаемых в рамках диссертационной работы, самостоятельно проводил эксперименты по приготовлению катализаторов и измерению каталитической активности, принимал участие в обработке и интерпретации данных физико-химических методов исследования катализаторов, осуществлял представление полученных результатов в форме устных и стендовых докладов и публикацию статей в научных журналах.

### **Апробация работы и публикации**

Основные результаты исследований по теме диссертации были представлены на 15-ом Международном симпозиуме по катализу «ICC-2012» – (2012 г, Мюнхен, Германия), VI Международном симпозиуме по молекулярным аспектам катализа на сульфидах «MACS VI» – (2013, Франция), Научно-технологическом симпозиуме «Нефтепереработка: катализаторы и гидропроцессы» (2014, Санкт-Петербург, Россия), V Всероссийской конференции с международным участием «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (2015, Чебоксары, Россия), II Научно-технологическом симпозиуме «Нефтепереработка: катализаторы и гидропроцессы» (2016, Белград, Сербия), I Санкт-Петербургском форуме «Инновационные технологии в области получения и применения горючих и смазочных материалов» (2013, Санкт-Петербург, Россия), III Российском конгрессе по катализу «Роскатализ-2017» (2017, Нижний Новгород, Россия), Международном симпозиуме по достижениям в гидропереработке нефтяных фракций «ISANOF-2017» (Mexico City, 2017, Мехико, Мексика)

По материалам диссертационной работы опубликовано 3 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, и 8 тезисов докладов.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и библиографического списка из 188 источников. Общий объем работы составляет 137 страниц, работа содержит 32 рисунка и 23 таблицы.

## Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Процессы гидропереработки нефтяных фракций, направленные на получение дизельного топлива

Процессы гидропереработки нефтяных фракций, включающие процессы гидроочистки и гидрокрекинга, являются наиболее крупнотоннажными процессами нефтепереработки. Процессы гидропереработки выполняют ключевую роль в получении моторных топлив, соответствующих экологическим стандартам. В последние 10-15 лет процессы гидропереработки приобрели особую важность в связи с введением новых более жестких стандартов на моторные топлива. В процессы гидропереработки могут вовлекаться практически все нефтяные фракции - от бензиновых фракций до вакуумных дистиллятов и нефтяных остатков. Одной из наиболее важных задач, стоящих в настоящее время перед процессами гидропереработки, является производство дизельных топлив, соответствующих современным стандартам [1,2].

В соответствии с регламентом на моторные топлива, действующим в настоящее время на территории России, содержание серы в производимом дизельном топливе не должно превышать 10 мг/кг, а содержание полиароматических соединений не должно превышать 8 мас.% [3]. Для снижения содержания серы и полиароматических соединений в дизельных фракциях применяют процесс гидроочистки. Гидроочистку дизельных фракций обычно проводят при давлениях водорода 3,0-5,0 МПа и температуре 320-360°C. В ходе процесса происходит гидрогенолиз связей C-S и C-N в присутствующих в дизельном топливе серо- и азотсодержащих органических соединениях с образованием сероводорода и аммиака, которые затем удаляются. Также в процессе гидроочистки происходит гидрирование непредельных и ароматических соединений. Следует отметить, что существующие стандарты на содержание серы в дизельных топливах являются достаточно жесткими, так, например, при содержании серы 0,5-1,5 мас.% в исходной дизельной фракции для достижения содержания серы не

более 10 мг/кг необходимо обеспечить степень гидрообессеривания на уровне 99,8-99,95%. Другой проблемой является вовлечение в переработку все более тяжелых и высокосернистых нефтей, что сопровождается увеличением содержания серы в сырье гидроочистки, а также увеличение доли вторичных дистиллятов в составе дизельных топлив, что связано со стремлением к повышению глубины переработки нефти. Для дизельных фракций таких процессов, как каталитический крекинг и коксование, характерно высокое содержание полиароматических соединений и высокая доля труднопревращаемых серосодержащих соединений, что осложняет их гидроочистку. [4,5]

Для решения задачи получения дизельного топлива, соответствующего современным стандартам в условиях ухудшения качества сырья, существует два взаимно дополняющих подхода:

1. Глубокая модернизация аппаратных мощностей процессов гидроочистки, направленная на повышение рабочего давления, повышение содержания водорода в водородсодержащем газе и снижение объемной скорости подачи сырья.

2. Разработка и применение новых более совершенных катализаторов гидроочистки, обладающих высокой активностью в реакциях гидрообессеривания, гидродеазотирования и гидрирования.

Второй вариант требует меньших капитальных и эксплуатационных затрат и в текущих условиях недостатка инвестиций в нефтеперерабатывающую отрасль представляется более приоритетным.

Наряду с гидроочисткой дизельных фракций, другим процессом, направленным на получение дизельного топлива, соответствующего современным экологическим стандартам, является процесс гидрокрекинга вакуумного газойля (ВГО). Гидрокрекинг ВГО относится к процессам, направленным на увеличение глубины переработки нефти, и позволяет из вакуумных дистиллятов получать высококачественное дизельное топливо с низким содержанием серы и полиароматических углеводородов. По сути,

гидрокрекинг ВГО является единственным процессом углубленной нефтепереработки, основным и целевым продуктом которого являются средние дистилляты. В отличие от процессов каталитического крекинга и коксования, для дизельных фракций процессов гидрокрекинга ВГО характерно низкое содержание серы и низкое содержание полиароматических соединений. Разработка и совершенствование катализаторов гидрокрекинга ВГО является также важной задачей, в связи с огромными мощностями процессов гидрокрекинга даже небольшой прирост в выходе целевых продуктов приводит к значительному экономическому эффекту. В настоящее время в России процессы гидрокрекинга и глубокая гидроочистка дизельного топлива проводятся с использованием зарубежных катализаторов [6], поэтому разработка отечественных катализаторов для этих процессов является стратегически важной задачей. Далее рассмотрим процессы гидроочистки дизельных фракций и гидрокрекинга вакуумного газойля более подробно.

### **1.1.1 Гидроочистка дизельных фракций**

В состав товарных дизельных топлив в качестве основных компонентов входят как прямогонная дизельная фракция, получаемая при ректификации нефти, так и вторичные фракции таких процессов, как каталитический крекинг, процессы коксования, гидрокрекинг. В связи с тенденцией к росту глубины переработки нефти и увеличению потребности в дизельных топливах существует тенденция к более широкому использованию продуктов переработки тяжелых фракций в качестве компонентов дизельных топлив, таких как среднестиллятные фракции процессов каталитического крекинга и коксования [7,5]. В связи с высокой распространенностью в промышленности процессов каталитического крекинга среди вторичных дистиллятов наиболее широко используемым в качестве компонента дизельных топлив продуктом является легкий газойль каталитического крекинга (ЛГКК). Более того, в ближайшие годы увеличение глубины переработки нефти будет происходить

преимущественно за счет увеличения мощностей процессов каталитического крекинга [8], что будет приводить к увеличению использования ЛГКК.

В таблице 1 приведены свойства типичной прямогонной дизельной фракции и ЛГКК. В сравнении с прямогонной дизельной фракцией, для ЛГКК характерно значительно более высокое содержание ароматических соединений, и, как следствие, более высокая плотность и более низкое цетановое число. Среди ароматических соединений, содержащихся в ЛГКК, доля моноароматических соединений составляет 20-30%, диароматических соединений - 50-70%, соединений, содержащих три и более ароматических кольца, - 5-10% [9,10]. Таким образом, ЛГКК не соответствует современным требованиям по содержанию ПАУ, а также по величине цетанового числа, что делает необходимым гидрирование ПАУ в ЛГКК для того чтобы использовать его в качестве компонента дизельных топлив.

Таблица 1. Сравнение свойств прямогонной дизельной фракции и ЛГКК [11]

	Свойства типовой прямогонной дизельной фракции	Свойства типового ЛГКК
Плотность при 15°C, г/см <sup>3</sup>	0,84-0,86	0,92-0,97
Содержание серы, мг/кг	7000-20000	3000-25000
Содержание азота (общее), мг/кг	50-400	500-1000
Содержание азота в соединениях основной природы, мг/кг	25-200	20-200
Содержание ароматических соединений, мас. %	25-40	60-90
Цетановое число	40-60	18-30
Бромное число	<3,0	5-15

Содержание серы в дизельных фракциях может варьироваться от 0,2 до 2,5 мас.%. Сера в средних дистиллятах представлена главным образом производными бензотиофена и дибензотиофена. Наиболее труднопревращаемыми соединениями серы в дизельных фракциях являются 4,6-алкилзамещенные дибензотиофены [12,13]. Прямой гидрогенолиз таких серосодержащих соединений представляет сложность из-за стерических затруднений, связанных с алкильными группами, блокирующими адсорбцию на активных центрах катализатора гидроочистки [14,15]. Гидрирование, по крайней мере, одного из ароматических колец значительно снижает стерические затруднения и способствует дальнейшему гидрогенолизу связей C-S. В ряде работ показано, что гидрогенолиз 4,6-замещенных дибензотиофенов протекает преимущественно по маршруту, предполагающему предварительное гидрирование одного из ароматических колец дибензотиофена [15–17]. Другим путем для снижения стерических затруднений является изомеризация положения алкильных групп, которая может протекать при использовании катализаторов, содержащих кислотные центры. [17,18] Схема возможных превращений 4,6-ДМДБТ представлена на рис.1. В сравнении с прямогонной дизельной фракцией содержание серы в ЛГКК, как правило, ниже, однако, при этом доля труднопревращаемых серосодержащих соединений значительно выше, чем в прямогонной фракции [4,11]. Вследствие этого глубокое гидрообессеривание ЛГКК представляет более сложную задачу в сравнении с гидрообессериванием прямогонной дизельной фракции.

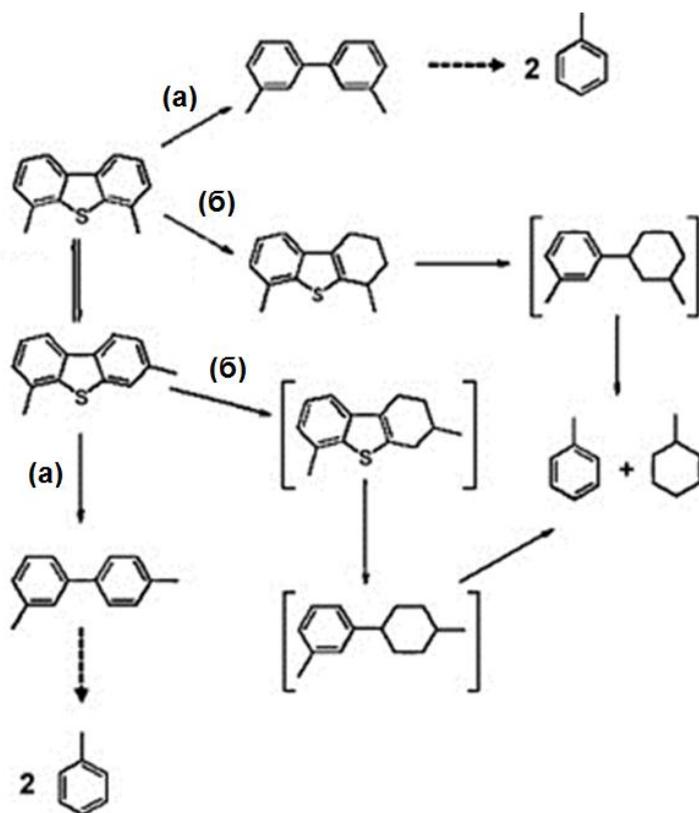


Рис. 1. Схема возможных маршрутов гидрогенолиза 4,6-диметилдобензотиофена ((а) – прямое ГДС, (б) ГДС через стадию гидрирования) [19]

Содержание азота в прямогонных дизельных фракциях обычно не превышает 250 мг/кг, однако сильно зависит от происхождения исходной нефти. Азотсодержащие соединения представлены как основными соединениями, содержащими шестичленный гетероцикл, такими как хинолин и его производные, так и не обладающими основными свойствами и содержащими пятичленный гетероцикл, например индол и карбазол [11]. В ЛГКК содержание азота обычно значительно выше в сравнении с прямогонными фракциями – до 1000 мг/кг, при этом доля основных соединений азота ниже, что связано с адсорбцией азотсодержащих соединений на кислотных центрах катализаторов каталитического крекинга с последующим выжиганием их при регенерации. Гидрогенолиз азотсодержащих соединений, так же как и гидрогенолиз стерически затрудненных серосодержащих соединений, протекает через стадию предварительного гидрирования ароматических фрагментов азотсодержащей

молекулы [20,21]. Схема превращений хинолина – одного из азотсодержащих соединений основной природы, входящих в состав дизельных фракций, представлена на рисунке 2. Хотя в стандартах на дизельные топлива содержание азота обычно не фигурирует, реакции деазотирования в процессе глубокой гидроочистки выполняют весьма важную роль, поскольку азотсодержащие соединения являются сильными ингибиторами реакций гидрогенолиза соединений серы [22]. В условиях гидроочистки реакции деазотирования термодинамически необратимы.

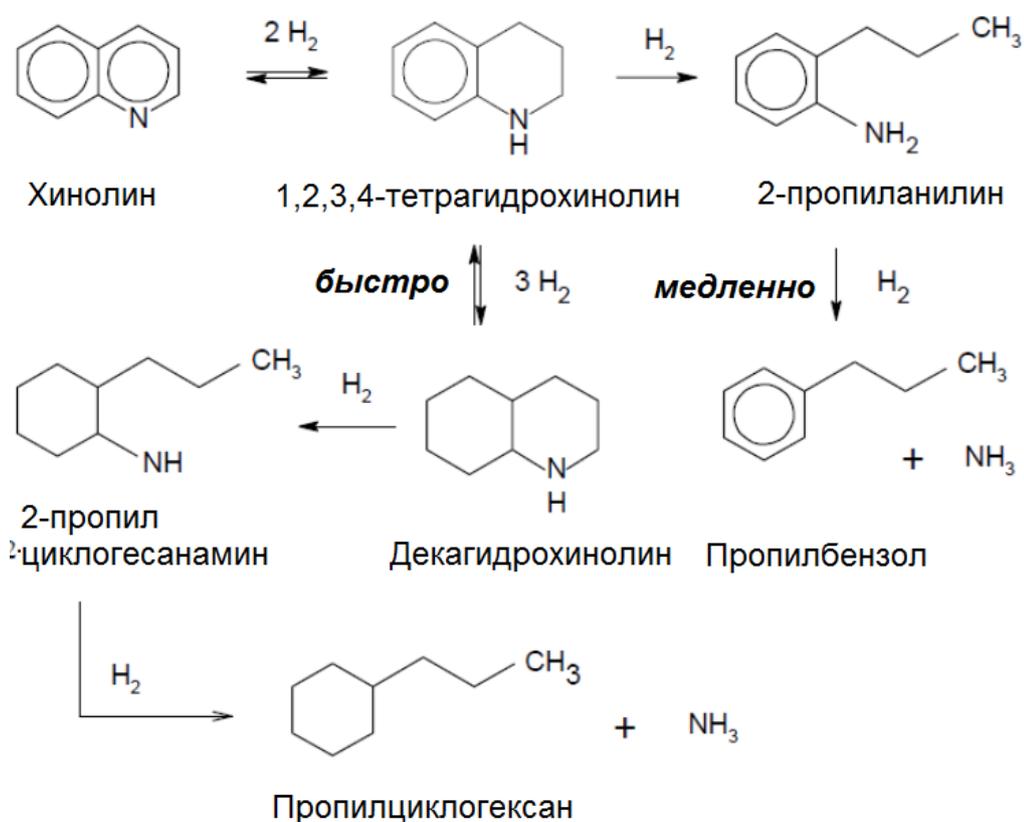


Рис.2. Схема возможных маршрутов превращения хинолина в процессах гидропереработки [11].

Следующим типом реакций, протекающих при гидроочистке дизельного топлива, являются реакции гидрирования олефинов и ароматических соединений. Наибольшую роль данные реакции играют при гидроочистке вторичных дизельных фракций, поскольку данные фракции характеризуются высоким содержанием непредельных углеводородов.

Содержание полиароматических соединений в дизельных топливах регламентируется стандартами на моторные топлива. Увеличение содержания ПАУ в дизельном топливе приводит к снижению его цетанового числа. Как было указано выше, для ЛГКК содержание полиароматических соединений и цетановое число не соответствует современным требованиям к дизельному топливу, поэтому гидрирование полиароматических соединений является необходимым. Кроме того, полиароматические соединения оказывают значительное ингибирующее влияние на превращение стерически затрудненных серосодержащих соединений за счет блокирования гидрогенизационного маршрута их превращения[23]. Реакционная способность полиароматических соединений по отношению к гидрированию снижается со снижением степени ароматичности молекулы [24,25]. Гидрирование полиароматических соединений протекает последовательно – от одного ароматического кольца к другому (рис.3), при этом реакционная способность снижается по мере гидрирования ароматических колец. Наименьшей реакционной способностью по отношению к гидрированию обладают моноароматические соединения. Гидрирование ароматических соединений в условиях проведения процессов гидроочистки может быть обратимым процессом и при увеличении температуры проведения процесса равновесие сдвигается в сторону образования ароматических соединений.



Рис.3. Схема гидрирования нафталина [11]

### 1.1.2 Гидрокрекинг вакуумного газойля

Процессам гидрокрекинга может подвергаться широкий спектр нефтяных фракций – от бензиновых фракций до вакуумных дистиллятов с получением различных целевых продуктов. Наиболее часто гидрокрекингу подвергают тяжелые нефтяные дистилляты, такие как ВГО и тяжелые газойли вторичных процессов. Гидрокрекинг ВГО является одним из

ключевых процессов, направленных на увеличение глубины переработки нефти, целевыми продуктами гидрокрекинга ВГО могут быть бензиновая фракция, реактивное и дизельное топливо, базовые масла. Гидрокрекинг ВГО, направленный на получение дизельных фракций, является высоко востребованным процессом, поскольку позволяет получать дизельные фракции с низким содержанием серы и полиароматических соединений, которые без дальнейшей обработки могут использоваться в качестве компонентов дизельных топлив. [26]

Процесс гидрокрекинга ВГО включает две последовательные стадии – гидроочистку сырья и собственно гидрокрекинг. Существует два основных варианта проведения процесса гидрокрекинга ВГО [11]:

1. Одностадийный гидрокрекинг – в этом случае стадии гидроочистки и гидрокрекинга не разделены и после гидроочистки сырьё подаётся непосредственно на катализатор гидрокрекинга.

2. Двухстадийный гидрокрекинг – в этом случае после стадии гидроочистки ВГО проводят промежуточную сепарацию  $H_2S$  и  $NH_3$ , после чего сырьё подают в реактор гидрокрекинга.

Как правило, двухстадийный процесс используют для гидрокрекинга ВГО, проводимого с использованием цеолитсодержащих катализаторов и направленного на преимущественное получение бензиновых фракций. Процессы одностадийного гидрокрекинга, как правило, ориентированы на получение средних дистиллятов в качестве целевого продукта [11]. Помимо разделения на одностадийные и двухстадийные, процессы гидрокрекинга также могут выполняться в однопроходном режиме и в режиме с рециркуляцией сырья. В последнем случае тяжелая часть продукта гидрокрекинга добавляется в сырьё и снова подвергается гидрокрекингу для достижения более полной конверсии.

Состав сырья гидрокрекинга ВГО может значительно отличаться в зависимости от происхождения [27,28,10]. Обычно ВГО содержит 50% и более ароматических соединений, которые могут содержать от одного до

шести сопряженных ароматических колец. Моно- и диароматические соединения как правило содержат длинные боковые углеводородные цепочки, а также метильные и этильные заместители. Насыщенные соединения в вакуумных газойлях представлены парафинами, изопарафинами и нафтенами. Сера в вакуумных газойлях представлена главным образом производными дибензотиофенов, бензонафтодиофенов и фенантродиофенов.

Реакции, протекающие в процессе гидрокрекинга ВГО, можно условно разделить на две группы:

1. Реакции гидрирования непредельных и ароматических соединений и гидрогенолиза серо- и азотсодержащих соединений, протекающие с участием гидрирующего компонента катализатора.

2. Реакции гидроизомеризации и гидрокрекинга, протекающие с совместным участием гидрирующего компонента катализатора и кислотных центров.

Реакции из первой группы во многом аналогичны реакциям, описанным ранее для гидроочистки дизельных фракций. Следует отметить большую роль реакций деазотирования, поскольку азотсодержащие соединения, взаимодействуя с кислотными центрами катализаторов гидрокрекинга, приводят к снижению активности в гидрокрекинге углеводородов [29]. Реакции из второй группы рассмотрим подробнее. В процессе гидрокрекинга протекают следующие основные реакции[27,11]:

- дегидрирование парафинов с длинной углеводородной цепью с последующей изомеризацией и крекингом и дальнейшим гидрированием образующихся олефинов с образованием изопарафинов;

- постепенное гидрирование и гидрокрекинг полициклических углеводородов;

- dealкилирование алкилароматических соединений и нафтенов;

- гидрирование предшественников кокса, образующихся при реакциях крекинга.

Схема гидрокрекинга n-парафинов представлена на рисунке 4. В ходе гидрокрекинга на гидрирующих центрах катализатора, которые также катализируют и реакции дегидрирования, из парафиновых углеводородов происходит образование промежуточного олефина, который затем подвергается протонированию на кислотных центрах катализатора с образованием карбокатиона. Далее полученный катион может подвергаться превращению с  $\beta$ -разрывом связи углерод-углерод с образованием карбокатиона и олефина с меньшим числом углеродных атомов в сравнении с исходной молекулой. Другим вариантом является изомеризация карбокатиона. Реакции изомеризации способствуют образованию более разветвленных карбокатионов, которые в свою очередь легче подвергаются крекингу. Также карбокатион может отдавать протон и подвергаться гидрированию, приводя, таким образом, к получению изомеризованного алкана.

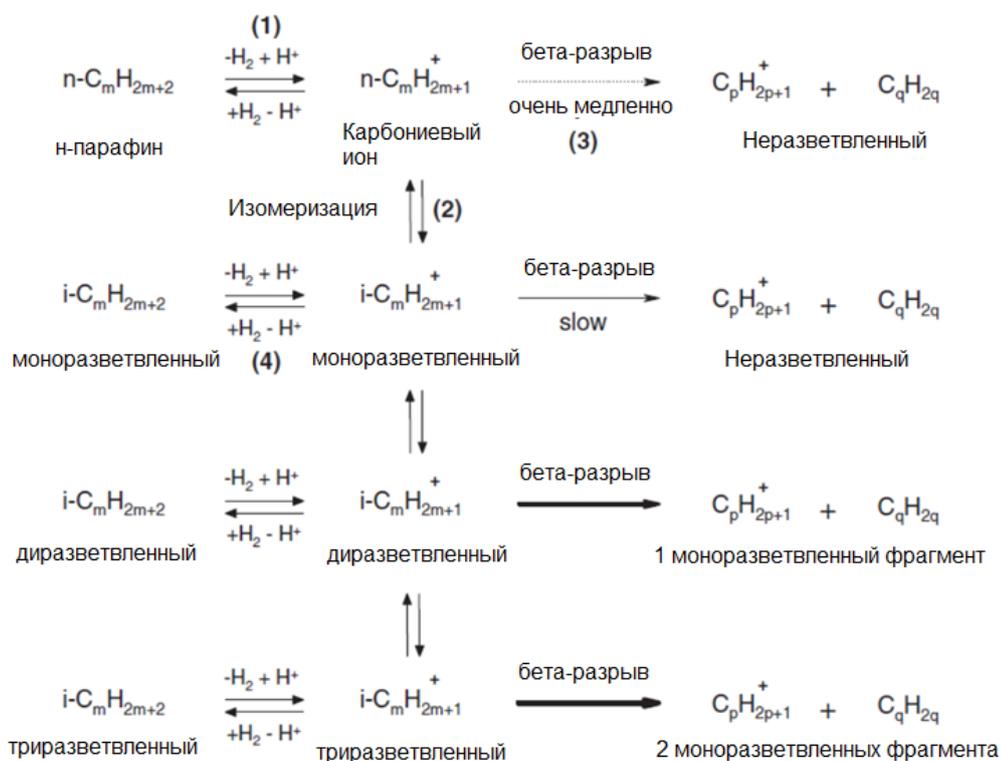


Рис. 4. Схема протекания процесса гидрокрекинга на примере н-парафина [11]

Для протекания реакции гидрокрекинга ароматических соединений необходимой стадией является гидрирование ароматического кольца. В ходе процесса гидрокрекинга полиароматических происходит последовательное гидрирование ароматических колец с дальнейшей изомеризацией нафтенового фрагмента, крекингом и деалкилированием [30,31]. Схема превращений полиароматического соединения на примере флуорантена в процессе гидрокрекинга представлена на рисунке 5.

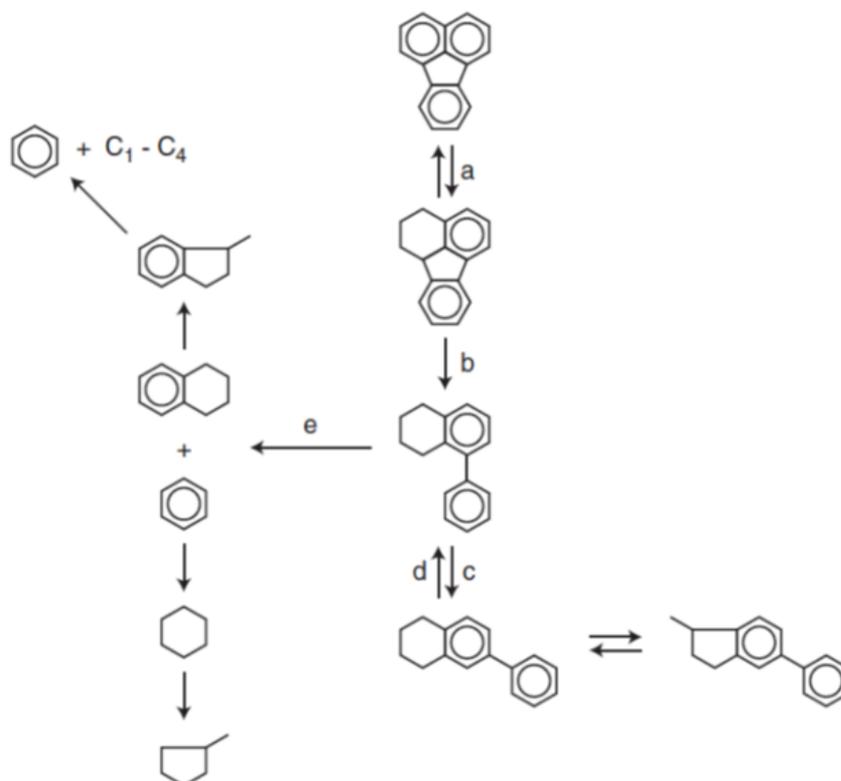


Рис. 5. Предложенный механизм протекания гидрокрекинга флуорантена [11]

Как было указано выше, для процесса гидрокрекинга необходимо обеспечить протекание реакций гидрирования-дегидрирования и протонирования олефинов, поэтому катализаторы гидрокрекинга являются бифункциональными и содержат в своем составе гидрирующий и кислотный компонент. В роли кислотного компонента, как правило, выступают

кислотные центры носителя. Носители для катализаторов гидрокрекинга наиболее часто содержат в качестве кислотных компонентов цеолиты либо аморфные алюмосиликаты (ААС), причем последние применяются наиболее часто в случае, если необходимо достичь максимального выхода средних дистиллятов. Более подробно выбор носителя для катализаторов гидрокрекинга будет рассмотрен в разделе, посвященном носителям. В качестве гидрирующего компонента катализаторов гидрокрекинга ВГО, наиболее часто используют нанесенные на поверхность носителя сульфиды молибдена или вольфрама, промотированные никелем. [32–35]

При проведении процесса глубокого гидрокрекинга ВГО основной задачей является обеспечение высокой конверсии ВГО и высокой селективности по отношению к среднедистиллятным фракциям. Можно предположить существование некоторого оптимального соотношения между кислотной и гидрирующей функциями катализатора гидрокрекинга, которое бы обеспечивало высокую активность и селективность. Согласно сформулированной в литературе концепции [11] для получения оптимального бифункционального катализатора гидрокрекинга, соотношение между гидрирующей и кислотной функциями катализатора гидрокрекинга должно быть в пользу гидрирующей. Гидрирующая функция должна быть настолько сильной, насколько это возможно для того чтобы обеспечить кислотные участки олефиновыми интермедиатами и для быстрого гидрирования крекированных олефиновых интермедиатов. Кислотная функция должна быть лимитирующей. Также желательным является близкое расположение кислотной и гидрирующей функции, чтобы реакция гидрокрекинга не лимитировалась диффузией олефиновых интермедиатов, а пористая структура катализатора гидрокрекинга не должна создавать диффузионные ограничения при отведении продуктов реакции из пор катализатора, чтобы предотвратить образование продуктов избыточного крекинга. Таким образом, актуальной задачей является разработка катализаторов гидрокрекинга, соответствующих представленным критериям.

## 1.2 Катализаторы для процессов гидропереработки нефтяных фракций

Наиболее часто катализаторы гидропереработки нефтяных фракций, как гидроочистки, так и гидрокрекинга, содержат сульфиды молибдена и/или вольфрама, промотированные никелем и/или кобальтом, нанесенные на оксидный носитель. Для каждого типа перерабатываемой нефтяной фракции требуются катализаторы, обладающие определенной совокупностью характеристик, включающих активность и селективность катализатора в целевых реакциях, межрегенерационный пробег и срок эксплуатации, механические и текстурные свойства катализатора.

Одним из основных факторов, определяющих свойства катализаторов, является природа металлов, входящих в состав активного компонента. Катализаторы, содержащие комбинацию никель-вольфрам в составе активного компонента, характеризуются повышенной гидрирующей активностью и активностью в гидрогенолизе труднопревращаемых стерически затрудненных серосодержащих соединений [19,36,37], что делает NiW катализаторы перспективным вариантом для использования в таких гидрогенизационных процессах, как гидроочистка вторичных дистиллятов и гидрокрекинг. В то время как CoMo катализаторы предпочтительны для процессов, направленных на снижение содержания серы в легких и средних дистиллятах при минимальном потреблении водорода, NiW катализаторы, наряду с NiMo, хорошо подходят для процессов, предполагающих гидродеазотирование и гидрирование непредельных соединений [38]. В работе Cooper и др. [39] показано, что NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы проявляют вдвое более высокую активность в гидрировании ароматических соединений в сравнении с NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторами при проведении гидроочистки дизельного топлива, содержащего 0,14% серы. В сравнении с катализаторами гидрирования, содержащими благородные металлы, например, Pd или Pt, NiW катализаторы могут быть использованы для переработки сырья с

гораздо более высоким содержанием серосодержащих соединения [40]. Кроме того, высокая гидрирующая активность NiW катализаторов благоприятствует превращению таких трудноудаляемых серосодержащих соединений, как 4,6-замещенные дибензотиофены, гидрогенолиз которых протекает преимущественно через стадию предварительного гидрирования одного из ароматических колец дибензотиофена [11].

Катализаторы на основе никеля и вольфрама из-за указанных выше каталитических свойств часто рассматриваются в качестве перспективных катализаторов для гидроочистки вторичных дизельных фракций. В качестве носителя при этом могут использоваться оксид алюминия как в немодифицированном виде, так и с модифицирующими добавками. В работе [41] описывается NiW–P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор гидроочистки дизельной фракции каталитического крекинга, приготовленный с использованием фосфора в качестве модифицирующей добавки. В работах [19,42,43] для гидроочистки вторичных средних дистиллятов предложены NiW катализаторы, синтезированные с использованием цеолитсодержащих носителей, а в работе [30] – с использованием носителей, содержащих диоксид титана. Также композиция NiW используется в составе гидрирующего компонента катализаторов гидрокрекинга [38]. NiW катализаторы устойчивы при высоких температурах и давлениях водорода, что особенно важно при использовании их в качестве катализаторов гидрокрекинга. В работе Ali и др. [33] показано, что NiW катализаторы гидрокрекинга в сравнении с NiMo могут обеспечивать более высокую конверсию ВГО и выход бензиновых фракций в гидрокрекинге гидроочищенного ВГО, содержащего 0,289% серы.

### **1.2.1 Структура активного сульфидного компонента катализаторов гидропереработки**

По мере накопления экспериментальных данных и совершенствования физико-химических методов исследования в литературе предлагались различные модели структуры активного компонента сульфидных Co(Ni)-Mo(W) катализаторов гидропереработки. В числе предложенных моделей

были монослойная модель, модель интеркаляции и псевдоинтеркаляции, модель контактной синергии, модель биметаллического сульфидного соединения, «Co-Mo-S» модель и другие модели [38,44,45]. Схематически основные модели строения активного компонента представлены на рисунке 6. В настоящее время наиболее актуальной моделью активного компонента катализаторов гидроочистки, основанной на данных *in-situ* физико-химических исследований промотированных катализаторов гидроочистки, является так называемая «Co-Mo-S модель», изначально предложенная в работах Topsøe [46–48]. Значительный интерес также представляет реберно-обручевая (Rim-edge) модель [49], которая может использоваться для объяснения связи между морфологией многослойных частиц активного сульфидного компонента и активностью и селективностью катализатора в реакциях гидрообессеривания и гидрирования.

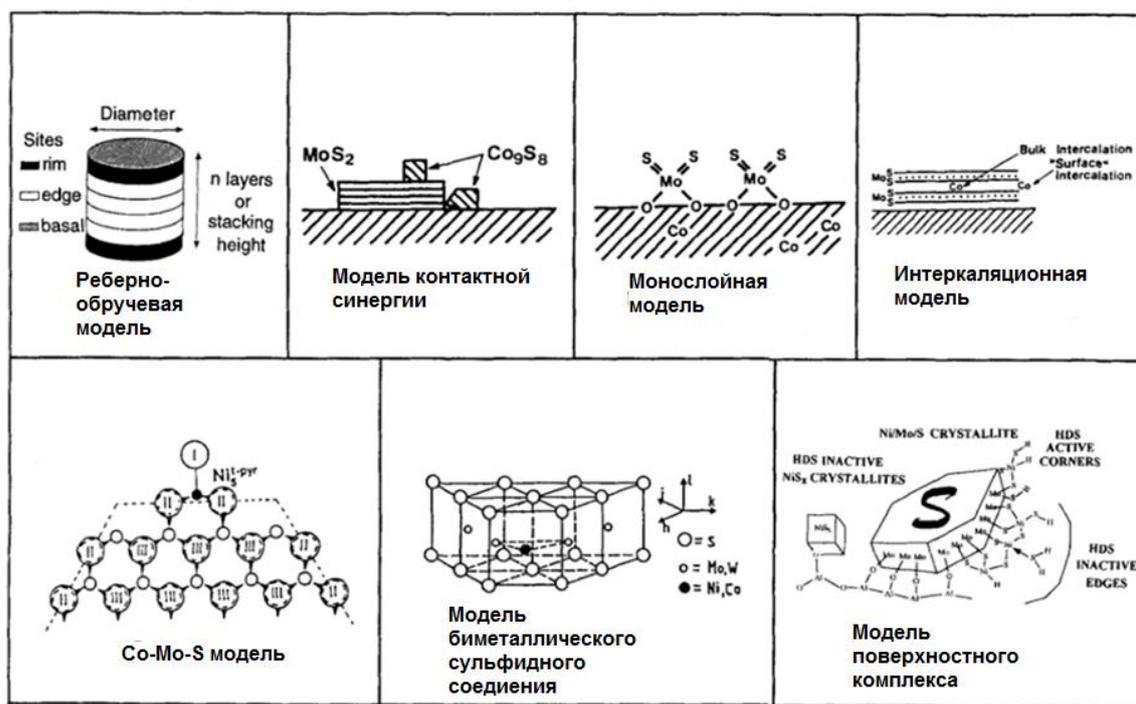


Рис.6. Модели активного компонента катализаторов гидроочистки [38].

Согласно Co-Mo-S модели, активным компонентом Co(Ni)-Mo(W) катализаторов является так называемая Co(Ni)-Mo(W)-S фаза, представляющая собой наноразмерные плоские частицы дисульфида

молибдена, либо вольфрама, гексагональной формы, боковые грани которых промотированы атомами кобальта, либо никеля [47,48]. Схематичное изображение частицы Co(Ni)-Mo-S фазы приведено на рисунке 7. Следует сделать оговорку, что в данном случае термин «фаза» обозначает не термодинамическую фазу как гомогенную часть гетерогенной системы, ограниченную поверхностью раздела, а используется как некоторый прочно устоявшийся в литературе термин, обозначающий особый тип поверхностных соединений. Co-Mo-S фаза была обнаружена в сульфидных CoMo катализаторах с использованием Мессбауэровской спектроскопии, ЭПР спектроскопии и ИК-спектроскопии адсорбированного NO [46,50–52]. В одной из первых работ по CoW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторам Topsøe с соавторами [53] обнаружили, что <sup>57</sup>Co Мессбауэровский спектр CoW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора аналогичен спектру <sup>57</sup>Co в катализаторах CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Это являлось доказательством существования Co-W-S фазы, строение которой аналогично Co-Mo-S фазе. В работе [54] подобные “Ni-W-S” и “Co-W-S” структуры также были идентифицированы методом Мессбауэровской спектроскопии в NiW и CoW катализаторах, нанесенных на оксид алюминия и углеродные носители. В работе [55] Reinhoudt с соавторами было получено подтверждение декорирования граней WS<sub>2</sub> атомами никеля в сульфидированных NiW катализаторах с использованием ИК-спектроскопии адсорбированного NO.



Рис.7. Структура Co(Ni)-Mo-S фазы (слева - частица Co(Ni)-Mo-S фазы на снимке ПЭМ, в центре - модель одиночной Co(Ni)-Mo-S частицы, справа - структура слоев MoS<sub>2</sub> в многослойных частицах). [11]

В зависимости от типа взаимодействия с носителем выделяют два основных типа Co(Ni)-Mo(W)-S фазы: «фаза типа I» и «фаза типа II» [56]. Фаза типа I представляет собой одиночные частицы, химически связанные с носителем мостиковыми атомами кислорода, в то время как фаза типа II имеет более слабую связь с носителем посредством Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий и образует многослойные ассоциаты, связанные между собой межмолекулярными силами (схематичное изображение поверхности катализаторов, содержащих преимущественно фазу Ni-W-S типа I и типа II приведены Рис.8).

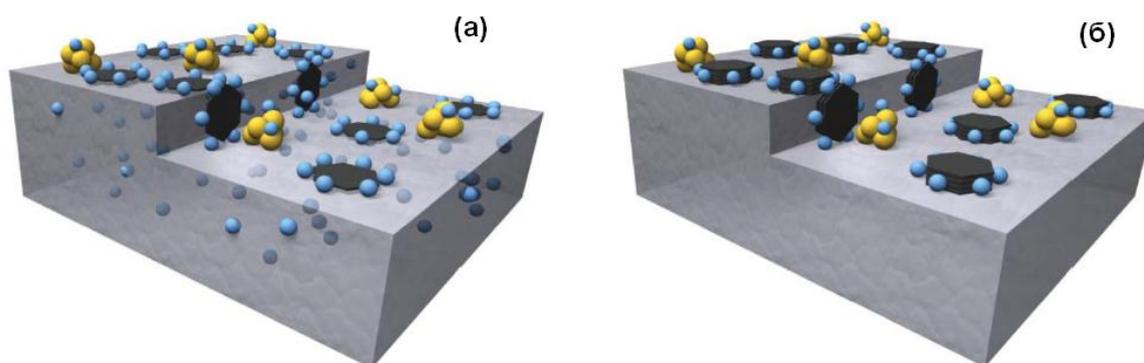


Рис.8. Схематическая модель поверхности NiW катализатора, содержащего преимущественно Ni-W-S фазу типа I (а) и Ni-W-S фазу типа II (б) (черные шестиугольники – слои WS<sub>2</sub>, синим выделены атомы никеля) [57]

Интересные результаты представлены в работе Reinhoudt с соавторами [58]. В данной работе авторы показали, что так как NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы значительно труднее подвергаются сульфидированию в сравнении с CoMo и NiMo катализаторами, для них помимо Ni-W-S фаз типов «I» и «II» возможно получение не полностью сульфидированных поверхностных соединений, представляющих собой частицы оксисульфида вольфрама, декорированные частицами сульфида никеля. Данный тип поверхностных

соединений был обозначен авторами как фаза типа «0», в той же работе было показано, что данные поверхностные соединения проявляет повышенную активность в жидкофазном ГДС ДБТ. Помимо описанных выше фаз, нанесенные на поверхность носителя металлы могут присутствовать в виде соединений, плохо поддающихся сульфидированию, таких как алюминаты и вольфраматы никеля и продукты сильного взаимодействия оксида вольфрама с носителем [38]. Такие соединения проявляют низкую активность в целевых реакциях процессов гидропереработки и поэтому их присутствие в сульфидированных катализаторах нежелательно.[59–61]

*Связь между морфологией активного компонента и каталитическими свойствами*

Можно выделить несколько основных факторов, характеризующих морфологию активной сульфидной фазы и влияющих на каталитические свойства нанесенных сульфидных Ni(Co)-W катализаторов гидроочистки:

- размер слоев сульфида вольфрама,
- количество сульфидных слоев в полислойных ассоциатах,
- степень сульфидирования вольфрама,
- степень промотирования слоев сульфида вольфрама атомами никеля (кобальта) и место локализации атомов промотора на гранях сульфида вольфрама.

Представленные параметры, как правило, взаимосвязаны и определяются природой носителя, природой предшественников активного компонента, способом синтеза и активации катализатора. Например, увеличение степени сульфидирования вольфрама в NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах за счет повышения температуры сульфидирования приводит к увеличению размера сульфидных частиц NiWS фазы и увеличению среднего числа слоев в частицах сульфидной фазы [55,62].

*Длина сульфидных слоев*

Поскольку базальная плоскость слоев  $WS_2$  и промотированной Ni-W-S фазы не активна, а реакции гидрогенолиза протекают на краевых и угловых участках сульфидных частиц, то снижение размера слоев  $WS_2$ , приводя к увеличению количества краевых атомов вольфрама, оказывает положительное влияние на активность катализаторов [53,63–66]. Таким образом, при прочих равных условиях для достижения максимальной гидрообессеривающей и гидрирующей активности размер слоев Ni-W-S фазы должен быть минимальным.

#### *Число слоев в частицах сульфидного компонента*

Для объяснения взаимосвязи между числом слоев в частицах активного сульфидного компонента катализаторов гидроочистки и активностью в реакциях гидрирования и гидрогенолиза часто используют реберно-обручевую («Rim»-«edge») модель активного компонента катализаторов гидроочистки. В оригинальной работе R.R. Chianelli [49] было показано, что для нанесенных  $MoS_2$  катализаторов реакции гидрирования для больших молекул, таких как ДБТ, преимущественно протекают на rim-участках, в то время как реакции прямого гидрогенолиза катализируются edge-участками (рис.9). Данный эффект связывается со стерическими затруднениями при адсорбции больших молекул, таких как ДБТ, и, как следствие, разным типом адсорбции на «rim» и на «edge» участках. Для молекул меньшего размера авторы полагают возможное отсутствие такого эффекта из-за меньших стерических затруднений. Таким образом, в катализаторах, содержащих однослойные частицы сульфидной фазы обеспечивается максимальная селективность по отношению к продуктам гидрирования ДБТ. В более поздних работах реберно-обручевая модель была также расширена на нанесенные и промотированные CoMo катализаторы [67].

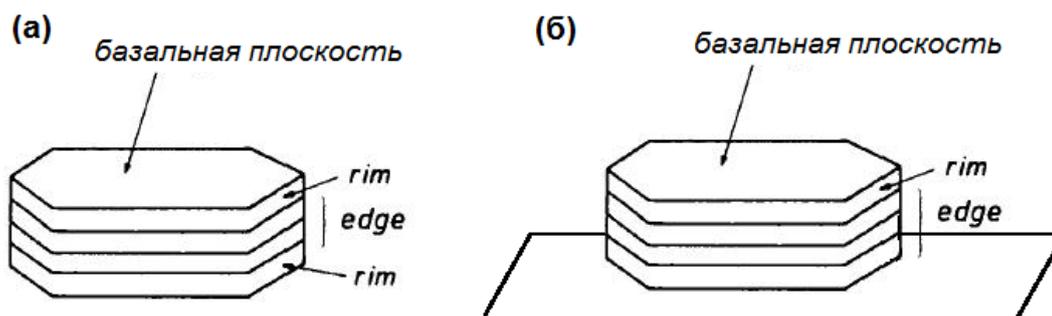


Рис.9. Реберно-обручевая модель многослойной MoS<sub>2</sub> частицы в ненанесенном катализаторе (а) и на поверхности носителя (б) (адаптировано из [67,68]).

С другой стороны, увеличение числа слоев в сульфидных пакетах также может способствовать более эффективной  $\pi$ -адсорбции ароматических молекул, тем самым способствуя увеличению активности в гидрировании ароматических соединений и промотируя «гидрогенизационный» маршрут превращения серосодержащих соединений. В работе Vradman и Landau [69] для никель-вольфрамовых катализаторов, приготовленных с использованием SiO<sub>2</sub> и  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в качестве носителей, авторы наблюдали близкую активность катализаторов в реакции гидрогенолиза дибензотиофена, однако при этом в реакции гидрирования толуола активность NiW/SiO<sub>2</sub> катализатора значительно превышала активность NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Разницу в гидрирующей активности катализаторов авторы объясняют более высоким числом слоев в сульфидных пакетах в случае использования SiO<sub>2</sub> в качестве носителя (средняя степень число слоев 5,1 против 2,4 для NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), что по мнению авторов благоприятствует  $\pi$ -адсорбции толуола на частицах сульфидного компонента. В работе [41] исследователи выявили корреляцию между количеством слоев в сульфидных пакетах и активностью NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов в реакциях гидрогенолиза серосодержащих соединений: увеличение числа слоев в сульфидных пакетах оказывает положительный эффект на активность в отношении ГДС стерически затрудненных серосодержащих соединений, таких как 4,6-ДМДБТ и C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> замещенных дибензотиофенов, однако оказывает легкий негативный эффект на скорость

превращения более простых серосодержащих соединений, таких как  $C_1-C_5$  замещенные бензотиофены и монометилдibenзотиофены.

#### *Степень сульфидирования вольфрама и никеля*

Степень сульфидирования вольфрама также является ключевым фактором, оказывающим влияние на каталитические свойства  $NiW/Al_2O_3$  катализаторов. Наиболее часто в литературе максимальная активность в реакциях ГДС и гидрирования приписывается полностью сульфидированной  $Ni(Co)-W(Mo)-S$  фазе типа II. Однако, в работе Reinhoudt и др. [58] показано, что изменение степени сульфидирования оказывает различное влияние на активность  $NiW/Al_2O_3$  катализатора в газофазном гидрогенолизе тиофена и в жидкофазном гидрогенолизе ДБТ. Так, в ГДС тиофена наибольшую активность проявляют  $NiW/Al_2O_3$  катализаторы, сульфидированные при температуре выше  $400^\circ C$ , в то время как в гидрогенолизе ДБТ катализаторы, сульфидированные при более низкой температуре и обладающие более низкой степенью сульфидирования, показывают более высокую активность и более высокую селективность по отношению к продуктам гидрирования ДБТ. С другой стороны, результаты, представленные в указанной работе, были получены для катализаторов, приготовленных без использования хелатирующих агентов, при варьировании степени сульфидирования металлов в катализаторе за счет изменения температуры сульфидирования. В то же время высокая температура сульфидирования может приводить к снижению дисперсности активного компонента и увеличению степени его кристалличности, что может негативно сказываться на каталитической активности [70]. При увеличении степени сульфидирования металлов с сохранением высокой дисперсности активной сульфидной фазы, например за счет использования модифицирующих агентов, можно ожидать наиболее высокой активности для полностью сульфидированной  $Ni-W-S$  фазы.

#### *Влияние промотора*

В качестве промоторов в катализаторах гидропереработки нефтяных фракций, как правило, используются никель и кобальт. Взаимодействие

данных промоторов с сульфидами вольфрама или молибдена приводит к синергетическому эффекту, который выражается в весьма сильном увеличении гидрирующей и гидрообессеривающей активности, при этом каталитическая активность промотированной сульфидной фазы значительно превышает суммарную активность отдельно взятых сульфидов W(Mo) и Ni(Co).

В работе [71] показано, что активность NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора в гидрообессеривании тиофена 5-6 раз превышает активность непромотированного W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора. Такой эффект связывается авторами с образованием Ni-W-S фазы, образующейся в результате редиспергирования никеля на краях слоев сульфида вольфрама, что подтверждается данными РФЭС спектроскопии. В работе [72] показано, что промотирование никелем W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора приводит к 30-кратному увеличению активности в реакции гидрогенолиза тиофена. Авторы также обнаружили, что увеличение активности коррелирует с содержанием NiWS фазы. В работе [73] показано, что увеличение содержания никеля приводит к увеличению степени сульфидирования вольфрама в NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах, некоторому снижению длины слоев WS<sub>2</sub>-подобной фазы и увеличению числа слоев в частицах сульфидного компонента. В гидрообессеривании 4,6-ДМДБТ никель в NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах оказывает промотирующее влияние как на гидрогенизационный маршрут превращения, так и на маршрут прямого гидрогенолиза. Однако, влияние на маршрут прямого гидрогенолиза выражено значительно сильнее, что приводит к увеличению селективности DDS/HYD с увеличением содержания никеля в диапазоне соотношений Ni/(Ni+W) от 0 до 0,41.

В работе [74] отмечается, что для NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов оптимальное соотношение Ni/W(Mo), обеспечивающее максимальную активность в ГДС тиофена, выше, чем для NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,6 для NiW против 0,3 для NiMo). Авторы объясняют эту разницу более медленным сульфидированием соединений вольфрама в сравнении с соединениями

молибдена, что может приводить к образованию отдельной фазы сульфида никеля ещё до завершения образования слоев  $WS_2$ . Образование Ni-W-S фазы происходит за счет последующей редиспергации сульфида никеля на краях  $WS_2$ , при этом часть никеля, по-видимому, остается в форме сульфида, что создает необходимость некоторого избытка никеля для достижения оптимальной степени промотирования частиц  $WS_2$ . Можно предположить, что если обеспечить более эффективное промотирование сульфида вольфрама никелем, то можно ожидать максимума активности NiW катализаторов при более низком соотношении Ni/W.

#### *Другие факторы, влияющие на каталитическую активность*

В работе Кооупан [75] показано, что степень кристалличности сульфида молибдена может влиять на каталитическую активность катализаторов гидроочистки: образцы с большей кристалличностью сульфидной фазы проявляют меньшую гидрообессеривающую активность. Степень кристалличности возрастает при увеличении температуры сульфидирования, таким образом ограничивая возможность использования повышенной температуры сульфидирования для увеличения активности катализаторов за счет повышения степени сульфидирования нанесенных металлов. На каталитические свойства катализаторов гидроочистки оказывает влияние ориентация сульфидных слоев на поверхности носителя. В работе [76] показано, что гидрирующая активность  $MoS_2$  частиц, связанных с поверхностью носителя краевыми участками и ориентированных перпендикулярно, выше, чем у  $MoS_2$  частиц ориентированных параллельно поверхности носителя. Наличие  $MoS_2$  слоев, ориентированных перпендикулярно, характерно при использовании  $TiO_2$  (анатаза) в качестве носителя из-за близких параметров кристаллической решетки  $MoS_2$  и грани (001) анатаза, в то время как для  $Al_2O_3$  более характерны параллельно ориентированные частицы.

### 1.3 Подходы к приготовлению катализаторов гидропереработки

Промышленные подходы к синтезу катализаторов гидроочистки и гидрокрекинга можно разделить на две основные группы [77]:

- методы синтеза, основанные на соосаждении предшественников активного компонента и предшественника носителя с последующей формовкой,

- методы синтеза, основанные на пропитке предварительно подготовленного сформованного носителя раствором, содержащим предшественники активного компонента.

В настоящее время в промышленности методы приготовления катализаторов гидропереработки с использованием пропитки предварительно подготовленного носителя практически полностью вытеснили другие методы, так как метод пропитки позволяет получать катализаторы с повышенной активностью в сочетании с высокой механической прочностью и требуемой формой гранул. При приготовлении пропиточных катализаторов на поверхность сформованного и прокаленного оксидного носителя с заданными текстурными характеристиками (удельная поверхность, объем и радиус пор) методом пропитки из растворов наносят соединения вольфрама (молибдена) и никеля (кобальта). Для промышленного производства катализаторов гидроочистки используют водные пропиточные растворы, так как использование органических растворителей увеличивает стоимость производства катализаторов и менее предпочтительно в экологическом плане.

Подходы к улучшению свойств катализаторов гидропереработки основываются с одной стороны на модифицировании свойств носителя, включающем оптимизацию текстурных свойств носителя (удельная площадь поверхности, объем и размер пор) и его химического состава. С другой стороны – на оптимизации метода синтеза активного компонента на поверхности носителя, включающую оптимизацию способа нанесения активных металлов и способа активации катализатора (рис.10).



Рис. 10. Подходы к приготовлению катализаторов гидроочистки с повышенной активностью (адаптировано из [26]).

### 1.3.1 Носители для катализаторов гидропереработки

#### *Носители для катализаторов гидроочистки*

Выбор носителя оказывает ключевое влияние на характеристики катализаторов гидроочистки, такие как активность, селективность и продолжительность срока работы катализатора. Наиболее широко применяемым носителем при производстве катализаторов гидроочистки является  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [26]. Использование  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в качестве носителя обусловлено его относительно низкой стоимостью и оптимальным сочетанием свойств, таких как высокая стабильность при повышенных температурах, развитая пористая структура, высокая удельная площадь поверхности, хорошая формуемость с возможностью получения гранул требуемой формы. Помимо оксида алюминия для приготовления катализаторов могут быть использованы такие носители, как  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$ , углеродные носители,  $\text{SiO}_2$ , цеолиты и другие [54,78–82]. Однако, не смотря на то, что в ряде случаев данные носители позволяют получать катализаторы с более высокой активностью, при промышленном

производстве катализаторов гидроочистки они практически не используются из-за несоответствия требованиям по формуемости, возможности регенерации катализатора и т.д. Другим вариантом, сочетающим преимущества свойств оксида алюминия и альтернативных носителей является модифицирование  $Al_2O_3$  различными модифицирующими агентами.

#### *Модифицирование носителей для катализаторов гидроочистки*

Химический состав поверхности носителя влияет на взаимодействие активного компонента с носителем, и как следствие – на дисперсность и морфологию активного компонента. Сильное взаимодействие нанесенных металлов с носителем препятствует сульфидированию нанесенных металлов и способствует образованию нессульфидированных малоактивных поверхностных соединений.[26] Так, катионы промотора могут реагировать с поверхностью оксида алюминия и занимать октаэдрические и тетраэдрические позиции в поверхностных слоях носителя, а также образовывать алюминаты, такие как  $CoAl_2O_4$  ( $NiAl_2O_4$ ), таким образом, часть промотора не участвует в образовании активной  $Ni(Co)-W-S$  фазы.

Для того чтобы заполнить тетраэдрические позиции на поверхностных слоях носителя и таким образом препятствовать взаимодействию промотора с носителем, оксид алюминия часто модифицируют, например, соединениями фосфора [83,84,41,85,86], бора [87,88] или галлия. [89]. В работе [90] показано, что фосфаты образуют монослой вплоть до соотношения  $P/Al = 3 \cdot 10^{-2}$ . Фосфор влияет на распределение и тип координации никеля в катализаторе, увеличивая содержание никеля в октаэдрическом кислородном окружении, максимум содержания  $Ni_{OH}$  при этом наблюдается при содержании фосфора 2,5%. В работе [91] авторы предполагают, что эффект таких добавок как фторид- и фосфат-ионы связан с тем, что данные добавки могут реагировать с координационно ненасыщенными катионами  $Al^{3+}$  на поверхности носителя. Такое сильное взаимодействие приводит к нескольким эффектам. Во-первых, таким образом предотвращается сильное взаимодействие наносимых вольфраматов

и молибдатов с носителем. В результате вольфрам и молибден присутствуют в катализаторе в форме полианионов, которые относительно легко подвергаются сульфидированию с образованием  $WS_2$  и  $MoS_2$ . Во-вторых, катионы промотора также слабее взаимодействуют с носителем, что способствует более эффективному образованию  $Ni(Co)-W(Mo)-S$  фазы.

Взаимодействие с носителем влияет на количество слоев в полислоистых сульфидных частицах – более слабое взаимодействие способствует образованию полислоистых ассоциатов, содержащих  $Co(Ni)-W-S$  фазу типа II, проявляющую высокую активность в гидрогенолизе тиофена. В работе [41] приведено сравнение  $NiW$  катализаторов, приготовленных с добавлением в пропиточный раствор монофосфата аммония, лимонной кислоты и без модифицирующих добавок. Показано, что добавки приводят к снижению средней длины сульфидных слоев и увеличению среднего числа слоев в сульфидных пакетах, приводя к увеличению активности в реакциях превращения стерически затрудненных серосодержащих соединений, таких как 4,6-ДМДБТ и  $C_3-C_5$ -ДБТ.

#### *Носители для катализаторов гидрокрекинга ВГО*

Для катализаторов гидрокрекинга используют носители, содержащие бренстедовские (протонные) кислотные центры. В качестве кислотного компонента катализаторов гидрокрекинга ВГО обычно используют цеолиты (чаще всего – цеолит Y), аморфные алюмосиликаты, либо их комбинацию [32,92–99]. Для достижения максимальной активности и селективности катализатора гидрокрекинга, носитель также должен обладать оптимальной пористой структурой обеспечивающей доступ реагирующих молекул к активным центрам для протекания целевых реакций гидрокрекинга и отведение продуктов реакции с целью предотвращения избыточного крекинга. Преимуществом алюмосиликатных носителей является наличие мезопор и отсутствие кислотных центров с избыточной для гидрокрекинга кислотностью [11,99]. Поэтому алюмосиликаты предпочтительно использовать для процессов гидрокрекинга, ориентированных на

максимальный выход средних дистиллятов[11,92,100]. Недостатком алюмосиликатных носителей является более низкая активность в сравнении с цеолитсодержащими катализаторами. Однако, из-за высокой кислотности и низкого размера пор цеолитов цеолитсодержащие катализаторы обеспечивают более низкую селективность по отношению к выходу дизельной фракции и повышенный выход бензиновых фракций и  $C_1-C_3$  углеводородов [92,99].

Для того чтобы повысить активность катализаторов на основе аморфного алюмосиликата применяются различные подходы для повышения их кислотности и оптимизации пористой структуры [99]. В то время как для цеолитсодержащих катализаторов модифицирование обычно направлено на снижение силы кислотных центров, создание мезопор и снижение размеров кристаллов цеолита в носителе[35,101,102]. Ранее в работах, выполненных в Институте Катализа СО РАН, было показано, что NiMo катализаторы, содержащие AAC в качестве кислотного компонента, проявляют наиболее высокую активность в гидрокрекинге и гидрообессеривании ВГО при соотношении Si/Al в AAC  $0,9\pm 0,3$ . [103,104]

### **1.3.2 Подходы к синтезу активного сульфидного компонента на поверхности носителя**

#### ***1.3.2.1 Исходное сырьё для приготовления вольфрамсодержащих пропиточных растворов и приготовление пропиточных растворов***

Как было указано выше наиболее распространённым способом приготовления катализаторов гидропереработки является метод пропитки. При промышленном производстве катализаторов гидроочистки и гидрокрекинга наиболее целесообразно использовать однократную пропитку для нанесения предшественников активного компонента, для этого необходимо использовать пропиточный раствор, содержащий Co(Ni) и W в достаточных концентрациях. Использование растворов с более низкой

концентрацией с нанесением металлов посредством многократной пропитки нежелательно, поскольку после каждой стадии пропитки для закрепления нанесенных металлов требуется сушка и прокалка, что усложняет технологию приготовления катализатора и приводит к увеличению его себестоимости. Также важным фактором является стабильность пропиточного раствора при хранении, а также при контакте с носителем (особенно в случае использования пропитки из избытка раствора).

В качестве сырья для приготовления катализаторов гидроочистки в промышленности, как правило, используются соединения  $W^{6+}$  и  $Ni^{2+}/Co^{2+}$  [58,105–108,72]. Хорошо растворимыми в воде соединениями  $W^{6+}$  являются метавольфрамат аммония и вольфраматы щелочных металлов. При этом вольфраматы щелочных металлов плохо подходят для приготовления катализаторов гидроочистки из-за того, что щелочные металлы являются каталитическими ядами для катализаторов гидроочистки [109]. Метавольфрамат аммония обладает высокой растворимостью в воде и хорошо подходит для приготовления пропиточных катализаторов. Более того, метод приготовления Ni(Co)-W катализаторов, основанный на пропитке носителя раствором, содержащим метавольфрамат аммония и нитрат никеля (II), настолько широко используется, что его можно считать традиционным способом приготовления Ni(Co)-W катализаторов гидроочистки [41,110–118]. Однако, использование метавольфрамата при промышленном производстве катализаторов затруднено его относительно высокой стоимостью, кроме того, метавольфрамат аммония не производится на территории России в промышленных масштабах [119]. Соединениями вольфрама, производимыми в промышленных масштабах, являются паравольфрамат аммония и оксид вольфрама (VI), однако данные соединения плохо растворимы в воде [120]. Ранее, ещё в Советском Союзе, для приготовления вольфрамсодержащих катализаторов использовали методы приготовления, основанные на смешении порошков никель- и вольфрамсодержащих реагентов с гидроксидом алюминия с последующей соэкструзией [77], однако в настоящее время данные методы представляются

устаревшими, так как они не позволяют получать высокоактивные катализаторы из-за того, что часть активного компонента оказывается заключенной в объеме оксида алюминия и не доступна для каталитических реакций. В более поздние годы были представлены патенты [121,122], описывающие синтез пропиточных никель-вольфрамовых катализаторов с использованием паравольфрамата аммония либо вольфрамовой кислоты, при этом растворение вольфраматного сырья и стабилизация пропиточного раствора достигаются введением ортофосфорной кислоты, азотной кислоты, перекиси водорода, аммиака или их сочетания. Также в патенте США №2198733 [123] описывается синтез никель-вольфрамовых катализаторов с использованием моноэтаноламина в качестве стабилизатора. Предлагаемые методы с одной стороны показывают возможность использования паравольфрамата аммония и вольфрамовой кислоты для приготовления пропиточных Ni(Co)-W катализаторов гидроочистки, с другой стороны данные методы имеют существенные недостатки: при использовании моноэтаноламина не достигаются высокие концентрации вольфрама и никеля, кроме того, моноэтаноламин является легковоспламеняемым реагентом, растворы же, приготовленные с использованием перекиси водорода не обладают высокой стабильностью и из-за наличия сильного окислителя не могут быть в дальнейшем модифицированы с использованием хелатирующих агентов, которые значительно повышают активность катализаторов гидроочистки. Таким образом, разработка методов приготовления вольфрамсодержащих катализаторов с использованием доступных соединений вольфрама представляется актуальной задачей.

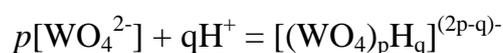
Помимо патентов, связанных с приготовлением катализаторов гидроочистки, представлены патенты, в которых предлагаются методы перевода паравольфрамата в растворимую форму, либо методы синтеза метавольфрамата аммония из паравольфрамата аммония. Существуют следующие способы перевода паравольфрамата аммония в форму метавольфрамата: прокалка с последующим растворением в воде, либо слабым растворе метавольфрамата аммония; методы, основанные на

использовании ионообменных смол. Основными недостатками данных методов являются повышенная технологическая сложность и образование нерастворимых побочных продуктов, таких как вольфрамовая кислота. В патенте [124] описывается процесс перевода паравольфрамата аммония в растворимую форму, при этом используются неорганические и органические кислоты, а процесс проводится при контроле pH, данный способ перевода паравольфрамата в растворимую форму интересен тем, что при этом могут использоваться органические кислоты, такие как лимонная кислота, часто используемая для повышения активности катализаторов гидроочистки. Недостатком данного подхода является необходимость многократного упаривания получаемого раствора для получения концентрации вольфрама, пригодной для приготовления катализаторов гидропереработки методом одностадийной пропитки. В литературе практически не рассмотрены вопросы о получении из ПВА совместных растворов, содержащих вольфрам и никель (кобальт), и об использовании хелатирующих агентов для перевода ПВА в растворимое состояние. С другой стороны, согласно литературным данным вольфрам (VI) может образовывать растворимые в воде комплексные соединения с широким рядом органических лигандов, таких как  $\alpha$ -гидроксикарбоновые кислоты, этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА), многоатомные спирты и др [125–128]. Однако, прямое использование методик синтеза комплексных соединений, описанных в литературе, затруднительно для приготовления пропиточных растворов, так как, во-первых, концентрации растворов, описываемых в литературе, значительно ниже необходимых для приготовления катализаторов. При этом в литературе отсутствуют данные о растворимости комплексных соединений. Во-вторых, в литературе для приготовления комплексных соединений, как правило, используют вольфрамат натрия, и, соответственно, получают натриевые соли комплексных соединений вольфрама, не подходящие для приготовления катализаторов гидропереработки, так как ионы натрия являются каталитическим ядом для данных катализаторов.

В качестве соединений никеля и кобальта для приготовления катализаторов гидроочистки часто используются нитраты данных металлов [41,111–113], обладающие весьма высокой растворимостью в воде. Использование других неорганических солей, таких как сульфаты и хлориды, ограничено, из-за того что анионы данных солей плохо удаляются при прокалке и снижают активность катализатора. В случае использования органических кислот в качестве хелатирующих агентов при приготовлении пропиточных растворов в качестве исходных соединений часто используют гидроксид или карбонат никеля (кобальта).

### ***1.3.2.2 Состояние соединений вольфрама и никеля (кобальта) в пропиточных растворах***

В водных растворах в зависимости от pH и концентрации раствора вольфрам (VI) может находиться в различных формах. Высокие значения pH и низкие концентрации вольфрама способствуют образованию моновольфрамат-ионов, в то время как снижение pH до нейтральных и кислых значений приводит к образованию полимерных вольфраматных ионов. Исследование поведения W(VI) в водных растворах затрудняется медленно протекающими реакциями поликонденсации вольфрамат-анионов, причем времена установления равновесия может достигать месяц и более, а также присутствием промежуточных поликонденсированных соединений. Уравнение поликонденсации вольфрамат-ионов в общем виде может быть записано в следующей форме:



Исходя из данных, приведенных в работе [129], при  $\text{pH} > 7,80$  и концентрации вольфрама 0,1 моль/л основная часть вольфрама присутствует в форме моновольфрамат-анионов  $\text{WO}_4^{2-}$ . Образование поливольфрамат-анионов начинается при значениях pH менее 7,80, а при pH ниже 7,15 вольфрам присутствует в основном в форме поливольфрамат-анионов. Обнаружено две стабильные формы полианионов вольфрама, существующих при значениях pH от 5 до 8 – паравольфрамат А ( $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ) и паравольфрамат

Б ( $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}^{10-}$ ), которые отличаются степенью конденсации. В обоих случаях вольфрам находится в искаженном октаэдрическом кислородном окружении. При более низких значениях рН наиболее стабильной формой являются  $\alpha$ -метавольфрамат-анионы  $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ , обладающие структурой Кеггина. Дальнейшее снижение рН до значений 1,0 и ниже приводит к образованию осадка гидратированного оксида вольфрама (VI)  $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Состав раствора в зависимости от рН показан на рисунке 11. Более детальная схема превращений соединений вольфрама (VI) в водных растворах приведена в работе Hastings и Howarth [130].

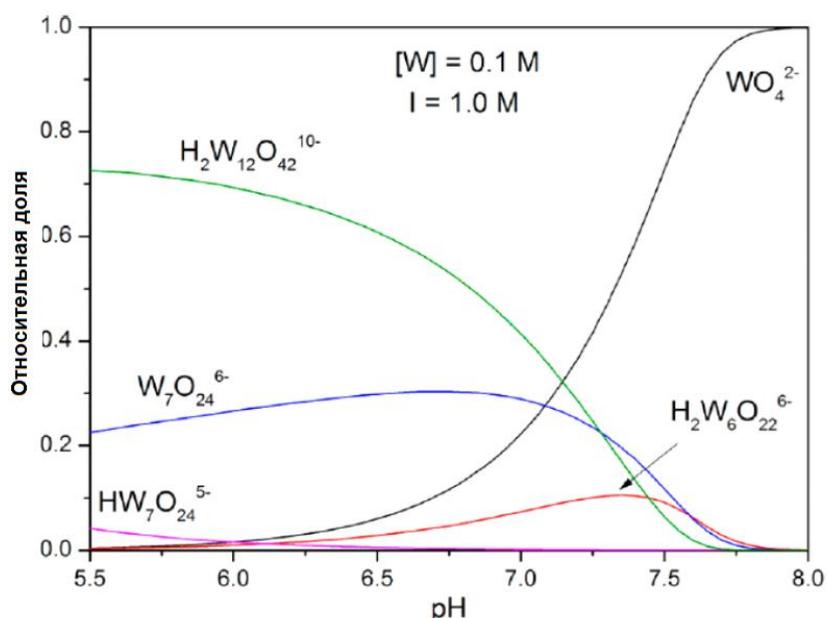


Рис. 11. Превращение вольфраматов в водных растворах в зависимости от рН.

Катионы  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  в водных растворах их неорганических солей присутствуют в форме гексааквакомплексов  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$  с октаэдрическим строением. При повышении рН раствора происходит образование осадков малорастворимых гидроксидов  $\text{M}(\text{OH})_2$ . При добавлении в раствор аммиака образуются растворимые аммиачные комплексы  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{NH}_3)_{6-n}]^{2+}$ . Аммиачный комплексный ион  $\text{Co}^{2+}$  на воздухе легко окисляется до аммиачного комплексного иона  $\text{Co}^{3+}$ , в то время как для комплексных соединений  $\text{Ni}^{2+}$  окисление до  $\text{Ni}^{3+}$  не характерно. [131]

Соли W(VI) и Ni(II) могут взаимодействовать в водных растворах с различными типами органических комплексообразователей, образуя в свою очередь широкий ряд комплексных соединений. В работах Caldeira [132] и Hlaibi [127] описаны комплексные соединения вольфрама с  $\alpha$ -гидроксикарбоновыми кислотами: гликолевой, молочной, лимонной, изолимонной и винной, глицериновой кислотой и другими. Для  $\alpha$ -гидроксикарбоновых кислот, кроме лимонной, изолимонной и винной, характерно образование мооядерных анионных комплексных соединений с соотношением W:(лиганд)=1:2. Для лимонной, изолимонной и винной кислот также возможно образование биядерных комплексов с соотношением W:(лиганд)=2:2. В работах Cruywagen [125] и Llopis [126] биядерное комплексное соединение было выделено из раствора в форме натриевой соли  $\text{Na}_6[\text{W}_2\text{O}_5(\text{Cit})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , структура данного соединения была изучена при помощи рентгеноструктурного анализа. В литературе описаны комплексные соединения вольфрама с многоатомными спиртами, такими как сорбит и маннит [128,133]. Таким образом, учитывая литературные данные по водорастворимым комплексным соединениям вольфрама, использование хелатирующих агентов для перевода малорастворимых соединений вольфрама в растворимую форму представляет большой практический интерес, однако в литературе данный вопрос практически не изучен. Во всех представленных работах комплексные соединения синтезировались путем добавления соответствующей  $\alpha$ -гидроксикарбоновой кислоты в раствор вольфрамата натрия. Данный метод синтеза комплексных соединений не может быть использован в приготовлении пропиточных растворов, так как ионы натрия резко снижают активность катализаторов гидроочистки. Кроме того концентрации, используемые в литературе в несколько раз ниже необходимых для приготовления катализаторов.

### **1.3.2.3 Влияние хелатирующих агентов на структуру и каталитические характеристики катализаторов гидропереработки**

Как правило, хелатирующие агенты (ХА) при приготовлении катализаторов гидропереработки вводятся на стадии приготовления пропиточного раствора. По способу взаимодействия с присутствующими в пропиточном растворе металлами ХА могут быть условно разделены на следующие группы:

1. ХА, взаимодействующие преимущественно с катионами промотора: этилендиамин, нитрилтриацетат (НТА), этилендиаминтетраацетат (ЭДТА), 1,2-циклогексендиаминтетраацетат (ЦГДТА), лимонная кислота при использовании гетерополисоединений  $Mo(W)$ .

2. ХА, взаимодействующие преимущественно с основным металлом (вольфрам или молибден): лимонная кислота.

3. ХА, не образующие комплексных соединений с металлами в пропиточном растворе, но взаимодействующие с поверхностью носителя на стадии пропитки: гликоли.

Положительное действие ХА на активность катализаторов гидроочистки связано с комплексом факторов, включающих предотвращение раннего сульфидирования металла-промотора [91,134–136], повышение дисперсности активной сульфидной фазы [137,138], предотвращение сильного взаимодействия наносимых металлов с поверхностью носителя и увеличение степени сульфидирования нанесенных металлов [136,138,139]. В различных работах, в зависимости от природы используемых ХА, как правило, рассматриваются различные аспекты промотирующего действия данных добавок.

Действие хелатирующих агентов, образующих комплексные соединения преимущественно с металлом-промотором связывается тем, что такое взаимодействие способствует повышению температуры начала

сульфидирования металла-промотора. Так, в отсутствие ХА сульфидирование никеля и кобальта начинается уже при комнатной температуре, а при температуре 200°C металлы полностью переходят в сульфидную форму. В то же время сульфидирование вольфрама протекает с заметной скоростью при температуре не ниже 220°C. Таким образом, сульфидирование вольфрама и металла-промотора происходит в разных температурных диапазонах, что создает затруднения для образования активной биметаллической Ni(Co)-W-S фазы. В присутствии ХА катионы промотора находятся на поверхности носителя в форме комплексного соединения и температура начала сульфидирования промотора определяется температурой разложения комплексного соединения в условиях сульфидирования и сдвигается в сторону более высоких значений. Таким образом, переход вольфрама и металла-промотора в сульфидную форму происходит в одном температурном диапазоне, что способствует образованию активной биметаллической сульфидной фазы.

В работах Kishan и др.[134,140] для приготовления модельных катализаторов NiW/SiO<sub>2</sub> в качестве хелатных агентов использовались этилендиаминтетрауксусная (ЭДТУК), нитрилтриуксусная (НТУК) и 1,2-циклогексендиаминтетрауксусная кислоты (ЦГДТУК). Takehiko с соавторами [137] показали, что добавление хелатных агентов в пропиточный раствор повышает как десульфидирующую, так и гидрирующую активность NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов. Как в работе Takehiko, так и в работах Kishan максимальный прирост каталитической активности наблюдался при использовании в качестве хелатирующего агента ЦГДТУК. В работе Santolalla-Vargas и др. [136] для приготовления Ni/W/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов использовалась последовательная пропитка – сначала готовился W/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор, после чего его пропитывали водным раствором соли никеля. В качестве ХА использовалась ЦГДТУК. Было показано, что в пропиточном растворе с добавлением ЦГДТУК никель присутствует в преимущественно форме [Ni(CyDTA)]<sup>2-</sup>, а на стадиях пропитки и сушки строение комплекса сохраняется. Добавление ЦГДТК затормаживает восстановление никеля, а

также приводит к снижению взаимодействия соединений вольфрама с носителем, тем самым способствуя образованию Ni-W-S фазы и повышению активности катализатора в гидрогенолизе 4,6-ДМДБТ, промотируя преимущественно гидрогенизационный маршрут превращения. В работе Kishan с соавторами [141] показано, что добавление в пропиточный раствор ЦГДА и ТТГА на стадии приготовления приводит к росту активности CoW/SiO<sub>2</sub> катализаторов в гидрогенолизе тиофена, способствуя образованию активной Co-W-S фазы.

В отличие от полиаминокарбоновых кислот и аминов, образующих комплексные соединения преимущественно с катионами промотора, цитратные лиганды в пропиточном растворе могут образовывать комплексные соединения с основным металлом – молибденом, либо вольфрамом. В работе Yoshimura и др.[142] показано, что при добавлении лимонной кислоты в пропиточный раствор при приготовлении NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов происходит взаимодействие цитратных лигандов с анионами метавольфрамата с образованием соединений с меньшей степенью полимеризации вольфрама в сравнении с исходным метавольфраматом. Относительно катализаторов в сульфидированной форме авторы приходят к выводу, что лимонная кислота способствует более эффективной координации атомов никеля на частицах WS<sub>2</sub>. В гидрировании дифенилметана NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы, приготовленные с использованием лимонной кислоты проявляют более высокую активность и селективность в сравнении с катализаторами, приготовленными по традиционной методике.

В работе [143] показано, что присутствие цитратных лигандов способствует снижению взаимодействия вольфрама с поверхностью носителя, способствуя сульфидированию вольфрама с образованием активной биметаллической фазы. Также, снижение температуры сульфидирования вольфрама в присутствии цитратных лигандов способствует образованию высокодисперсных частиц WS<sub>2</sub>. В указанной работе показано, что лимонная кислота оказывает сильное положительное

влияние на активность NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов в гидрогенолизе 4,6-ДМДБТ, в особенности на протекание реакции по маршруту предварительного гидрирования. В работе [139] также показано, что использование лимонной кислоты при приготовлении NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов приводит к снижению средней длины слоев WS<sub>2</sub> и к увеличению количества сульфидных слоев в полислоистых сульфидных пакетах. Как показано с помощью РФЭС, лимонная кислота способствует образованию активной Ni-W-S фазы. Так же, как и в работе [143], авторы обнаружили увеличение активности катализаторов в превращении 4,6-ДМДБТ. Действие лимонной кислоты при этом авторы связывают с сочетанием факторов: лимонная кислота при сульфидировании разлагается с образованием углерода, который оказывает изолирующее действие, приводя к увеличению дисперсности частиц WS<sub>2</sub>, и реагирует с основными и нейтральными ОН-группами носителя, снижая взаимодействие между носителем и активным компонентом катализатора.

В работе [144] показано, что в катализаторах NiMo/SBA-15, приготовленных с использованием лимонной кислоты наблюдается высокая дисперсность нанесенных соединений никеля и молибдена, в то время как катализаторы, приготовленные без использования лимонной кислоты, после сушки содержат кристаллическую фазу (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[Ni(OH)<sub>6</sub>Mo<sub>6</sub>O<sub>18</sub>]·4H<sub>2</sub>O, а после прокалики при 500°C – фазу NiMoO<sub>4</sub>. Авторы также исследовали зависимость активности катализаторов, приготовленных с использованием лимонной кислоты от рН пропиточного раствора – катализаторы, приготовленные с использованием раствора с рН=1 показывают более высокую активность в гидрогенолизе ДБТ и селективность по отношению к гидрогенизационному пути превращения в сравнении с приготовленными с использованием раствора с рН=9. В работах [145] и [146] изучалось влияние соотношения «лимонная кислота/Мо» на активность NiMo катализаторов гидроочистки. В обеих работах было найдено, что соотношение ЛК/Мо, обеспечивающее максимальную гидрообессеривающую активность, близко к 1:1. В работе [147] с использованием лимонной кислоты модифицировались готовые

прокаленные  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализаторы, было показано, что обработка катализаторов лимонной кислотой приводит к редиспергации соединений молибдена и кобальта, что авторы связывают со следующими факторами:

- ослабление взаимодействия  $\text{MoO}_3$  с оксидом алюминия за счет взаимодействия с OH-группами носителя;

- перевод молибдена из  $\text{MoO}_4^{2-}$  и  $\text{CoMoO}_4$  с тетраэдрическим кислородным окружением в форму полимолибдатов с октаэдрическим окружением;

- удаление  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  и подобных продуктов взаимодействия Co с носителем.

Комплексные соединения молибдена и вольфрама с цитратными лигандами, а также с остатками некоторых других карбоновых кислот, имеют анионную природу, поэтому в пропиточном растворе возможно образование биметаллических комплексных солей с катионами кобальта или никеля, выступающих в качестве противоионов, либо входящих во внутреннюю координационную сферу. В работах [148–150], выполненных в Институте Катализа СО РАН, в качестве предшественника активного компонента  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторов гидроочистки используются биметаллические комплексные соединения  $\text{Co}[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Co}_2[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , в которых кобальт координирован к анионным комплексам молибдена с цитратными и оксалатными лигандами. В данных комплексных соединениях соотношение Co:Mo составляет 1:2 и близко к оптимальному для катализаторов гидроочистки. Было показано, что структура биметаллического Co-Mo комплекса не претерпевает существенных изменений при нанесении на поверхность носителя. Цитратные лиганды в составе комплексного соединения  $\text{Co}_2[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]$  экранируют наносимые металлы от сильного взаимодействия с носителем и обеспечивают близкое расположение кобальта и молибдена в составе биметаллического комплекса, что способствует и

селективному образованию высокоактивной биметаллической сульфидной Co-Mo-S фазы типа II.

Помимо хелатных лигандов образующих комплексные соединения с никелем (кобальтом) и вольфрамом, также в пропиточный раствор могут добавляться соединения, преимущественно связывающиеся с поверхностными атомами носителя, как правило, в качестве таких соединений выступают гликоли. Наиболее часто гликоли используют в сочетании с неорганическими добавками, такими как бораты или фосфаты. Как показано в работе [151] гликоли могут связываться на поверхности оксида алюминия с основными ОН-группами и координационно ненасыщенными ионами  $Al^{3+}$ , которые являются центрами, на которых происходит разложение фосфорномолибденовых комплексов. В присутствии гликолей разложение фосфорномолибдатов частично предотвращается, что способствует осаждению в порах носителя комплексов с близким расположением кобальта и молибдена. В работе [152] авторы также предполагают, что гликоли и продукты их превращения при термообработке занимают наиболее активные участки поверхности оксида алюминия, тем самым предотвращая сильное взаимодействие нанесенных соединений молибдена и никеля с поверхностью носителя и способствуя более полному сульфидированию нанесенных металлов. В работе [151] показано, что присутствие в пропиточном растворе фосфата и триэтиленгликоля изменяет механизм сульфидирования молибдена в CoMo/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  катализаторах и способствует повышению степени сульфидирования кобальта и молибдена.

При приготовлении катализаторов гидропереработки в ряде случаев используют сочетание различных органических добавок. В работе [153] NiCoMo/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  катализаторы были синтезированы с использованием метода полимерных предшественников и с использованием сочетания лимонной кислоты и этиленгликоля, данные катализаторы показали высокую активность в гидрогенолизе тиофена.

#### *1.3.2.4 Влияние условий сушки и прокаливания на структуру и каталитические характеристики катализаторов гидропереработки*

Неотъемлемой стадией при приготовлении катализаторов гидропереработки методом пропитки является стадия высушивания катализатора. Стадия сушки необходима для удаления растворителя из пор катализатора и обычно проводится при 80-120°C. Условия сушки могут оказывать сильное влияние на распределение предшественника активного компонента и, как следствие, на каталитические свойства. Так, в процессе сушки по мере удаления растворителя может происходить кристаллизация предшественников активного компонента и их перераспределение за счет капиллярного эффекта [45]. Одним из способов предотвратить перераспределение предшественников активного компонента является введение в раствор хелатирующих агентов, которые повышают вязкость раствора по мере удаления растворителя [154].

В случае приготовления катализаторов нанесением неорганических солей (например, нитрата никеля и метавольфрамата аммония) без использования хелатирующих агентов после стадии сушки часто применяется стадия прокаливания катализатора (как правило, прокаливание проводится в интервале температур 400-550°C), которая позволяет удалить из катализатора противоионы (нитрат-ионы и ионы аммония), увеличить дисперсность нанесенных металлов и сформировать оксидный биметаллический предшественник активного компонента. Побочным эффектом прокаливания является образование продуктов сильного взаимодействия нанесенных металлов с носителем, таких как  $NiAl_2O_4$ , трудно поддающихся сульфидированию [71]. Также при прокаливании в катализаторах с высокими загрузками металлов возможно образование грубодисперсных частиц оксидов молибдена или вольфрама [155].

При использовании хелатирующих агентов в качестве модификаторов при приготовлении катализаторов гидроочистки прокаливание катализаторов обычно не проводят, ограничиваясь сушкой катализатора при температурах

100-120°C. Однако, в работах [156,157] показано, что для CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов, приготовленных с использованием цитратных Co-Mo биметаллических комплексов, максимальная активность наблюдается при термообработке катализатора при 220°C, при этой температуре происходит частичное разрушение нанесенных Co-Mo цитратных биметаллических комплексов, что облегчает сульфидирование Co и Mo в сравнении с катализатором, высушенным при 120°C. При этом термообработка при температуре выше 300°C приводит к более значительной деструкции комплексных соединений и снижению активности катализатора. В работе [144] приводилось сравнение NiMo/SBA-15 катализаторов, приготовленных с использованием цитрата в качестве хелатирующего агента, высушенных при 100°C, и высушенных и затем прокаленных при 500°C. Было показано, что прокаливание приводит к весьма значительному увеличению селективности фенилциклогесан/бифенил в реакции гидрогенолиза ДБТ и к значительному повышению активности катализатора в ГДС 4,6-ДМДБТ. В литературе весьма мало данных о влиянии термообработки на свойства нанесенных NiW катализаторов, приготовленных с использованием хелатирующих агентов. В работе Y. Yoshimura [142] показано, что прокаливание NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора, приготовленного с использованием цитрата, при 500°C приводит к значительному увеличению активности в реакции гидрирования 1-метилнафталина в сравнении с катализатором, подвергнутым только сушке при 120°C. Таким образом, более детальное изучение влияния термообработки на свойства нанесенных NiW катализаторов, приготовленных с использованием хелатирующих агентов, представляет значительный интерес.

### ***1.3.2.5 Активация катализаторов гидропереработки***

Завершающей стадией приготовления катализаторов гидроочистки и гидрокрекинга является стадия сульфидирования - перевод нанесенных на поверхность носителя соединений вольфрама и никеля (кобальта) в активную сульфидную форму. Наиболее часто сульфидирование проводят

непосредственно в реакторе гидроочистки или гидрокрекинга. Существуют также технологии, предполагающие перевод катализатора в сульфидную форму *ex-situ* и загрузку в реактор уже сульфидированного катализатора, однако такие способы менее распространены [11]. Для перевода катализаторов в сульфидную форму могут применяться различные сульфидирующие агенты, такие как элементная сера, сероводород, органические сульфиды и дисульфиды [26,11,45]. Органические полисульфиды наиболее часто используются при промышленной активации катализатора. В лабораторных условиях для проведения сульфидирования часто используют сероводород, либо смесь сероводорода и водорода в качестве сульфидирующего агента [19,111,136,158].

Влияние температуры сульфидирования и предварительной термообработки на структуру поверхностных соединений в NiW/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах, приготовленных без модификаторов и хелатирующих агентов, изучалось в работе [62], сульфидирование катализаторов проводилось в газофазном режиме смесью H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S. В зависимости от температуры термообработки и сульфидирования авторы наблюдали три типа поверхностных соединений: субнанометровые кластеры (около 0,5 нм в диаметре), частицы с размером 1-2 нм и WS<sub>2</sub>-подобные слои с длиной 2-3 нм. Нанометровые и субнанометровые частицы и кластеры образуются преимущественно при высоких температурах предварительной термообработки (673 и 823 К) и низкой температуре сульфидирования (613 К). Образованию WS<sub>2</sub>-подобных частиц способствовали низкая температура термообработки (613 К) и высокая температура сульфидирования (823 К). NiW/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы, содержащие WS<sub>2</sub>-подобные слои показали наибольшую активность в гидрогенолизе тиофена, при этом для катализаторов, содержащих нанометровые и субнанометровые частицы и кластеры наблюдалась повышенная селективность по отношению к маршруту превращения тиофена с образованием н-бутана.

Сульфидирование нанесенных NiW катализаторов протекает значительно труднее в сравнении с CoMo и NiMo катализаторами. При газофазном сульфидировании для достижения степени сульфидирования вольфрама 95% необходима температура около 650°C [70]. Однако, при температуре выше 500°C происходит увеличение длины WS<sub>2</sub>-подобных кристаллитов, что сопровождается снижением числа краевых и угловых атомов и снижением каталитической активности. По этой причине актуальной является разработка методов приготовления и активации NiW катализаторов, обеспечивающих перевод вольфрама и никеля в сульфидную форму при сохранении высокой дисперсности WS<sub>2</sub>-подобных кристаллитов.

Механизм сульфидирования нанесенных NiW катализаторов, приготовленных с использованием хелатирующих агентов, отличается от механизма сульфидирования соответствующих катализаторов, приготовленных без добавок. В работе [134] показано, что при сульфидировании катализатора NiW/SiO<sub>2</sub>, приготовленного без модифицирующих добавок, никель переходит в сульфидную форму при значительно более низких температурах в сравнении с вольфрамом. Хелатирующие агенты предотвращают раннее сульфидирование Ni, сдвигая температурную область сульфидирования никеля до температур, при которых вольфрам уже сульфидирован, что способствует образованию активной NiWS фазы.

### **Заключение**

В настоящее время существует потребность в разработке отечественных более совершенных катализаторов глубокой гидроочистки дизельного топлива и гидрокрекинга ВГО. Помимо высокой гидрообессеривающей активности катализаторы должны обладать высокой активностью в реакциях гидрирования и гидродеазотирования. Катализаторы, содержащие никель и вольфрам в составе активного сульфидного компонента проявляют повышенную активность в реакциях гидрирования и поэтому являются перспективным вариантом для указанных

процессов. Одним из препятствий к промышленному производству вольфрамсодержащих катализаторов является низкая растворимость доступного вольфрамсодержащего сырья, производимого на территории России. Поэтому актуальной задачей является разработка методов приготовления вольфрамсодержащих катализаторов гидропереработки с использованием доступного вольфраматного сырья, такого как паравольфрамат аммония.

Возможным путем решения представленных проблем представляется использование хелатирующих агентов в приготовлении вольфрамсодержащих катализаторов. С одной стороны имеется потенциальная возможность использовать органические комплексообразователи для перевода вольфрама в растворимое состояние. С другой стороны, хелатирующие агенты оказывают положительное влияние на формирование активного компонента вольфрамсодержащих катализаторов и их каталитические свойства.

Условия термообработки нанесенных катализаторов гидропереработки нефтяных фракций являются одним из ключевых факторов, определяющим их морфологию и каталитические свойства. Недостаточно исследованным является влияние температуры термообработки на свойства нанесенных NiW катализаторов гидроочистки и гидрокрекинга, приготовленных с использованием хелатирующих агентов, поэтому данный предмет представляет интерес для изучения.

## Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Используемые реактивы

Для синтеза пропиточных растворов и катализаторов использовали следующие реактивы без применения дополнительной очистки: паравольфрамат аммония  $(\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})$  «ЧДА» («Вектон»), аммиак водный 25% «ч», гидроксид никеля  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  «хч», этилендиаминтетрауксусная кислота  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$  «ч», лимонная кислота  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  «хч», сорбит D(+)  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$  «ч», метавольфрамат аммония  $(\text{NH}_4)_6(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40})$  99%, нитрат никеля  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  «ч», вольфрамат натрия  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  «ч».

### 2.2 Разработка метода приготовления пропиточных растворов

Для изучения возможности перевода паравольфрамата аммония в растворимую форму в качестве комплексообразователей использовали этилендиаминтетрауксусную кислоту, лимонную кислоту, сорбит D(+). Эксперименты проводились в щелочной, нейтральной и кислой средах. Для проведения эксперимента в щелочной среде органический комплексообразователь растворяли в 25% водном растворе аммиака, после чего в раствор добавляли навеску паравольфрамата аммония и нагревали при  $80^\circ\text{C}$  при интенсивном перемешивании с обратным холодильником в течение 5 часов. Навеску паравольфрамата выбирали так, чтобы в случае полного растворения паравольфрамата аммония получить концентрацию вольфрама в растворе 1,72 моль/л. После 5 часов нагрева и перемешивания раствор охлаждали до комнатной температуры. Далее после отстаивания осадка отбирали аликвоту раствора, высушивали досуха и прокаливали полученный порошок при  $750^\circ\text{C}$  в течение 4 часов до  $\text{WO}_3$ . Зная объем аликвоты определяли концентрацию вольфрама в растворе. Эксперименты в нейтральной среде проводили аналогичным образом, но растворяя навеску комплексообразователя в дистиллированной воде. При использовании лимонной кислоты и ЭДТУК в раствор также добавлялся водный аммиак в количестве, эквивалентном количеству кислотных групп

комплексообразователя (мольное соотношение  $\text{NH}_3/\text{ЛК}$  и  $\text{NH}_3/\text{ЭДТУК}$  составляло 3/1 и 4/1 соответственно). В раствор сорбитола добавления аммиака не производилось. Для проведения экспериментов в кислой среде в дистиллированной воде растворяли навеску лимонной кислоты, после чего в раствор добавляли водный аммиак в мольном соотношении 1,5; 1,2; 1,0; 0,8 или 0,5 к количеству лимонной кислоты. В полученный раствор добавляли навеску паравольфрамата аммония и перемешивали при  $80^\circ\text{C}$ . Навеску паравольфрамата выбирали так, чтобы в случае полного растворения паравольфрамата аммония получить концентрацию вольфрама в растворе 1,72 моль/л, навеска лимонной кислоты соответствовала мольному соотношению ЛК/W равному 1/1.

### 2.3 Приготовление носителей для катализаторов

#### 2.3.1 Приготовление носителя $\text{Al}_2\text{O}_3$ для катализаторов гидроочистки дизельных фракций

Для приготовления носителя для  $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторов гидроочистки использовался порошок псевдобемита ТН-70 производства компании Sasol. Порошок псевдобемита пептизировали водным раствором азотной кислоты (кислотный модуль 0,03), далее полученную пасту формовали методом экструзии через фильеру с отверстием в форме трилистника. Полученные экструдаты сушили в токе воздуха при  $120^\circ\text{C}$ , затем прокаливали при  $550^\circ\text{C}$  в течение 4 часов.

#### 2.3.2 Приготовление ААС- $\text{Al}_2\text{O}_3$ носителя для катализаторов гидрокрекинга ВГО

Для приготовления носителя для катализаторов гидрокрекинга ВГО использовали псевдобемит  $\text{AlOOH}$  производства ИСХЗК (Россия) и аморфный алюмосиликат (ААС) с соотношением  $\text{Si}/\text{Al}=0,9$ .

Аморфный алюмосиликат (ААС) готовили методом соосаждения из водных растворов сульфата алюминия, силиката натрия и аммиака, взятого в количествах, обеспечивающих получение ААС с массовым соотношением

Si/Al, равным 0.9. Сначала из водного раствора сульфата алюминия добавлением водного раствора аммиака при pH 8.0 осаждали золь гидроксида алюминия, смесь подвергали старению при перемешивании в течение 40 мин при pH 8.0 и температуре 60°C. К полученной суспензии при температуре 55°C и интенсивном перемешивании в течение 15 мин приливали расчётное количество водного раствора силиката натрия с массовым соотношением Na/Si=0,83. Добавлением водного раствора аммиака или серной кислоты pH доводили до 8.5, полученную смесь подвергали старению при 55°C в течение 40 мин. Продукт осаждения отделяли на фильтре, осадок многократно промывали дистиллированной водой до отсутствия в промывных водах сульфат-аниона, который фиксировали приливая 2% раствор нитрата бария. Полученный осадок сушили при 120°C в течение 12 часов. Затем высушенный алюмосиликат растирали в ступке и просеивали через сито с размером ячеек 250 мкм.

Носитель готовили следующим образом: смешивали сухие порошки псевдобемита и ААС, после чего смесь пептизировали водным раствором азотной кислоты до получения пластичной массы. Далее полученную пасту формовали методом экструзии через фильеру с отверстием в форме трилистника. Экструдаты сушили в токе воздуха при 120°C, затем прокаливали при 550°C в течение 4 часов.

## 2.4 Приготовление катализаторов

### 2.4.1 Приготовление катализаторов гидроочистки NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы были приготовлены методом пропитки носителя по влагоемкости. Пропиточный раствор был приготовлен последовательным растворением в дистиллированной воде лимонной кислоты, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O, гидроксида никеля, Ni(OH)<sub>2</sub> и паравольфрамата аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>H<sub>2</sub>(W<sub>12</sub>O<sub>42</sub>)·4H<sub>2</sub>O при перемешивании и нагревании 80°C. Для приготовления катализатора NiW-(0,5)-120/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> использовали пропиточный раствор с такими концентрациями никеля и вольфрама, чтобы содержание этих металлов в катализаторах составляло 2,7 и 17 мас.%

соответственно (для катализатора, прокаленного при 550°C). Мольное отношение количества вольфрам/цитрат составляло 1:1. Сушка катализатора производилась при 120°C в течение 12 часов. Для изучения влияния условий термообработки на свойства NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов приготовленный образец NiW-(0,5)-120/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> был разделен на 4 части: первая часть не подвергалась дальнейшей термообработке, три оставшиеся части были подвергнуты прокаливанию в статичном воздухе при 220, 300 и 450°C в течение 4 часов, полученные образцы были обозначены NiW-(0,5)-220/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiW-(0,5)-300/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiW-(0,5)-450/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> соответственно.

Для изучения влияния соотношения Ni/W на свойства NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов были приготовлены образцы с соотношением Ni/W, составляющим 0 (без Ni); 0,3; 0,6 и 0,7. Содержание вольфрама в образцах составляло 17 мас.%. После пропитки катализаторы подвергались сушке при 120°C в течение 12 часов и термообработке при 300°C в течение 4 часов в статичном воздухе. Образцы были обозначены NiW-(x)-300/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, где x – отношение Ni/W.

#### 2.4.2 Приготовление NiW/ААС-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов гидрокрекинга ВГО

Катализатор гидрокрекинг NiW-120/ААС-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> был приготовлен методом пропитки по методике, аналогичной описанной выше для катализаторов гидроочистки. После пропитки полученный катализатор был высушен при 120°C и разделен на 3 части. Одна из частей не подвергалась дополнительной термообработке, две оставшиеся части были подвергнуты термообработке при 300°C и при 550°C в течение 4 часов в статичном воздухе. Полученные образцы были обозначены NiW-T/ААС-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, где T – температура термообработки. Содержание никеля и вольфрама в катализаторах гидрокрекинга ВГО составляло 2,3 и 17 мас.% соответственно (в пересчете на образец, прокаленный при 550°C).

#### 2.5 Сульфидирование катализаторов

### 2.5.1 Методика газофазного сульфидирования катализаторов

Газофазное сульфидирование катализаторов проводили сероводородом в проточном кварцевом реакторе при атмосферном давлении и объемной скорости подачи сероводорода  $200 \text{ ч}^{-1}$  в течение 2 часов при  $220^\circ\text{C}$ , далее 2 часа при  $400^\circ\text{C}$ , затем катализатор охлаждали до комнатной температуры в потоке азота.

### 2.5.2 Методика жидкофазного сульфидирования катализаторов

Жидкофазное сульфидирование катализаторов осуществляли в стальном проточном реакторе прямогонной дизельной фракцией с собственным содержанием серы 1,43 мас.%, в которой дополнительно было растворено 1,5 мас.% диметилдисульфида. Давление водорода при проведении сульфидирования составляло 3,5 МПа. Программа сульфидирования включала следующие стадии:

- Сушка катализатора в потоке водорода при температуре  $140^\circ\text{C}$  в течение 2 часов,
- Смачивание катализатора сначала прямогонной дизельной фракцией, затем сульфидирующей смесью и увеличение давления водорода в реакторе до 3,5 МПа,
- Увеличение температуры до  $240^\circ\text{C}$  со скоростью подъема температуры  $25^\circ\text{C}/\text{час}$ ,
- Сульфидирование при температуре  $240^\circ\text{C}$  в течение 8 часов (низкотемпературная стадия),
- Увеличение температуры реактора до  $340^\circ\text{C}$  со скоростью подъема температуры  $25^\circ\text{C}/\text{час}$ ,
- Сульфидирование при температуре  $340^\circ\text{C}$  в течение 8 часов (высокотемпературная стадия).

Сульфидирование проводили при объемной скорости дизельной фракции  $2 \text{ ч}^{-1}$  и соотношении водород/сырье, равном 300; для приготовления

сульфидирующей смеси использовали легкую дизельную фракцию с к.к. 340°C.

## **2.6 Методы исследования физико-химических свойств пропиточных растворов и катализаторов**

### *2.6.1 Элементный анализ*

Содержание Ni и W в катализаторах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES) с использованием прибора Optima 4300 DV. Анализ содержания серы, углерода и азота проводили с помощью элементного анализатора Vario EL III (ELEMENTAR Analysensysteme GmbH). Проба сжигается в каталитической колонке в атмосфере кислорода, образующиеся газы проходят через систему реакторов и ловушек, затем разделяются на хроматографической колонке и детектируются катарометром.

### *2.6.2 ИК спектроскопия*

Инфракрасные спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре BOMEM MB-102 (Канада) в диапазоне частот 4000 – 250 см<sup>-1</sup> с разрешением 4 см<sup>-1</sup>. Твердые образцы для съемки готовились по стандартной методике прессованием таблеток 1,5 мг исследуемого порошка с 500 мг KBr.

### *2.6.3 Спектроскопия комбинационного рассеяния*

Спектры комбинационного рассеяния записывали в диапазоне частот 3600-100 см<sup>-1</sup> с разрешением 4 см<sup>-1</sup> на КР-Фурье спектрометре RFS 100/S BRUKER (Германия). В качестве источника возбуждения использовалась линия 1064 нм Nd-YAG лазера мощностью 100-450 мВт. Спектры твердых образцов получены с использованием стандартных алюминиевых кювет.

### *2.6.4 ЯМР спектроскопия*

Спектры ЯМР при природном содержании изотопов снимали на спектрометре AVANCE-400 Bruker на частотах 100,4 (<sup>13</sup>C) и 26,1 МГц (<sup>183</sup>W) со скоростью накопления 10 и 20 Гц, соответственно. Химические сдвиги отсчитывали в шкале δ (м.д.) от внешних эталонов, тетраметилсилана (<sup>13</sup>C) и

2М раствора  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  ( $^{183}\text{W}$ ). Спектры ЯМР обрабатывали по программе WINNMR.

#### *2.6.5 Электронная спектроскопия диффузионного отражения.*

Электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО) были зарегистрированы на спектрофотометре UV-2501 PC фирмы "Shimadzu" с приставкой диффузного отражения ISR-240 A. Образцы в виде порошка помещали в кварцевую кювету с длиной оптического пути 2 мм. Спектры регистрировали относительно стандарта отражения –  $\text{BaSO}_4$  в диапазоне 11 000–53 000  $\text{cm}^{-1}$ . Полученные данные ЭСДО представлены в координатах: функция Кубелки – Мунка  $F(R)$  – волновое число.

#### *2.6.6 Определение текстурных характеристик катализаторов методом азотной порометрии*

Измерения текстурных характеристик катализаторов проводили с использованием низкотемпературной адсорбции азота на приборе ASAP-2400 (Micromeritics). Перед проведением измерений образцы катализаторов подвергались продувке в потоке азота при 200°C, либо при температуре термообработки катализатора если она составляла менее 200°C, в течение 2 часов. Удельная площадь поверхности по методу БЭТ определялась при относительных давлениях от 0,05 до 0,30. Общий удельный объем пор определяли из количества адсорбированного азота при относительных давлениях, близких к 1 (на практике,  $P/P_0 = 0.995$ ) в приближении, предполагающем заполнение всех доступных пор азотом в конденсированном состоянии. Распределение пор по размеру определялось с использованием метода ВЖ на основе десорбционной ветви изотермы адсорбции-десорбции азота.

#### *2.6.7 $\text{H}_2$ -Температурно-программируемое восстановление*

Эксперименты по температурно-программируемому восстановлению были проведены с использованием проточного реактора, соединённого с детектором теплопроводности. Образец катализатора (100 мг, фракция 0,25-

0,5 мм) помещался в реактор, тренировался в потоке аргона при температуре равной температуре термообработки катализатора (120, 220, 300 или 450 °С) в течение 30 минут и охлаждался до комнатной температуры. Затем смесь водорода и аргона (10 об.% H<sub>2</sub>) пропусклась через образец катализатора со скоростью 50 мл/мин. Восстановление проводилось в температурном интервале 25-1000°С при скорости нагрева 10°С/мин.

#### *2.6.8 Термогравиметрический анализ*

Термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) предварительно высушенных образцов проводили на приборе NETZSCH STA 449C-Yupiter. ТГА-ДСК кривые были записаны в диапазоне от комнатной температуры до 600°С в потоке воздуха, со скоростью нагрева 10 град/мин.

#### *2.6.9 Температурно-программируемая десорбция аммиака*

Кислотные свойства катализаторов гидрокрекинга ВГО определяли методом ТПД аммиака на установке, состоящей из регулятора расхода газа, печи, реактора и квадрупольного масс-детектора RGA100 (Stanford Research System) с вакуумным насосом. В кварцевый реактор помещали около 0,5 г катализатора, прокачивали его в токе гелия в течение 2 ч при 500 °С. Аммиак адсорбировали на образце при температуре 100°С в течение 10 мин. Затем образец продували гелием в течение 60 мин для удаления физически адсорбированного аммиака. ТПД аммиака проводили при скорости нагрева 10 °С/мин в токе гелия. Количество десорбируемого аммиака определяли с помощью масс-детектора.

#### *2.6.10 Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ ВР)*

Микрофотографии образцов были получены на электронном микроскопе JEM-2010 (JEOL, Япония) разрешением по решетке 0,14 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образцы для исследования готовили на перфорированной углеродной пленке, помещенной на медную сетку.

Параметры сульфидного компонента (средняя длина и среднее число слоев в частицах сульфидного компонента) рассчитывались на основе усреднения параметров по крайней мере 500 сульфидных частиц с использованием снимков разных участков поверхности катализатора. Средняя длина сульфидных слоев и среднее число сульфидных слоев в сульфидных частицах определялось по формулам:

$$L = \frac{\sum n_i L_i}{\sum n_i} \quad (1)$$

$$N = \frac{\sum n_j N_j}{\sum n_j} \quad (2)$$

Где  $n_i$  - число сульфидных слоев с длиной  $L_i$ ,  $n_j$  – число сульфидных частиц с числом слоев в частице  $N_j$ .

Дисперсность сульфидных слоев ( $f_w$ ), соответствующая количеству краевых и угловых атомов вольфрама к общему числу атомов вольфрама в сульфидных частицах, была рассчитана в приближении идеальной гексагональной формы частиц дисульфида вольфрама с использованием формул (3) и (4), взятых из литературы [63]:

$$f_w = \frac{\sum_{i=1..t} 6n_i - 6}{\sum_{i=1..t} 3n_i^2 - 3n_i + 1} \quad (3)$$

$$n_i = \frac{L}{0.64} + 0.5 \quad (4)$$

Где  $L$  – длина сульфидных слоев,  $t$  – количество слоев, наблюдаемое на снимках ПЭМ.

### 2.6.11 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Исследование образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводилось на электронном спектрометре VG ESCA-3 с использованием немонахроматизированного излучения  $MgK^*$  ( $h^* = 1253.6$  эВ, 200 Вт). Шкала энергий связи (Есв) была предварительно откалибрована по положению пиков основных уровней Au 4f 7/2 (84,0 эВ) и Cu 2p 3/2 (932,6 эВ). Образцы загружались в спектрометр в виде порошка, нанесенного на проводящий скотч. Для корректной калибровки

фотоэлектронных линий использовался метод внутреннего стандарта, в качестве которого использовалась линия Al2p (входящего в состав образцов) с  $E_{св} = 74.4$  эВ. Для детального анализа химического состава приповерхностной области катализаторов применялось разложение спектров на индивидуальные составляющие. После вычитания фона по методу Ширли, экспериментальная кривая раскладывалась на ряд линий, соответствующих фотоэмиссии электронов с внутренних уровней атомов в различном химическом окружении. Кроме обзорных фотоэлектронных спектров, дополнительно были записаны узкие спектральные регионы Al2p, W4f, Ni2p, S2p, C1s, O1s. Спектры записывались при энергии пропускания анализатора – 50 эВ.

## **2.7 Методики тестирования катализаторов**

### *2.7.1 Тестирование NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов в гидроочистке модельной смеси*

Тестирование катализаторов в гидроочистке проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора. Принципиальная схема каталитической установки приведена на рис.12. Для тестирования навеску фракции с размером 0,25-0,5 мм предварительно сульфидированного в газофазном режиме катализатора массой 0,300 г разбавляли карбидом кремния до 4 см<sup>3</sup> и помещали в изотермическую зону реактора. Условия проведения каталитических испытаний: температура - 300°C, давление - 35 бар, объемная скорость подачи сырья – 20 ч<sup>-1</sup>, соотношение водород:сырье – 500 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>. В качестве сырья использовали смесь, содержащую 5,0% нафталина, 1,44 мас.% дибензотиофена (эквивалентно 2500 ppm серы), 0,184 мас.% хинолина (эквивалентно 200 ppm азота), остальное – ундекан. Для приготовления модельной смеси использовали реактивы следующей квалификации: дибензотиофен - 99%, ундекан - «Эталонный», хинолин - «ЧДА», нафталин - «ЧДА».

Анализ продуктов реакции проводили на газовом хроматографе Clarus 580 (Perkin Elmer), оснащенном пламенно-ионизационным детектором и

капиллярной колонкой Restek RTX-DNA. Идентификацию продуктов производили с использованием хромато-масс-спектрометрии и по времени удерживания. Содержание азота в продуктах реакции определяли с использованием хемиллюминисцентного анализатора Xplorer NS.

### *2.7.3 Тестирование катализаторов в гидроочистке дизельной фракции*

Тестирование катализаторов в гидроочистке дизельной фракции проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора. Принципиальная схема каталитической установки приведена на рис.12. Для тестирования использовали отобранные гранулы катализаторов без дефектов, длиной 3-6 мм. Объем загружаемых в реактор катализаторов составлял 20,0 см<sup>3</sup>. В качестве сырья использовали прямогонную дизельную фракцию с добавкой 10 мас.% ЛГКК. Перед проведением испытаний катализаторы сульфидировали непосредственно в реакторе прямогонной дизельной фракцией с собственным содержанием серы 1,43 мас.%, в которой было растворено 1,5 мас.% диметилдисульфида.

Условия проведения каталитических испытаний: температура – 340-360°C, давление - 38 бар, объемная скорость подачи сырья – 2,0 ч<sup>-1</sup>, соотношение водород:сырье – 500 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>. В качестве сырья использовали прямогонную дизельную фракцию с добавкой 10 об.% легкого газойля каталитического крекинга. Для каждой температуры для достижения стационарного состояния катализатор выдерживали не менее 12 часов, после чего раз в час производили отбор не менее 5 проб продукта гидроочистки.

Содержание серы и азота в продуктах реакции определяли с использованием УФ-флуоресцентного/хемиллюминисцентного анализатора Xplorer NS. Содержание ароматических соединений в сырье и продукте гидроочистки определяли методом ВЭЖХ на хроматографе Agilent 1260 Infinity с рефрактометрическим детектором в соответствии со стандартом ASTM D6591.

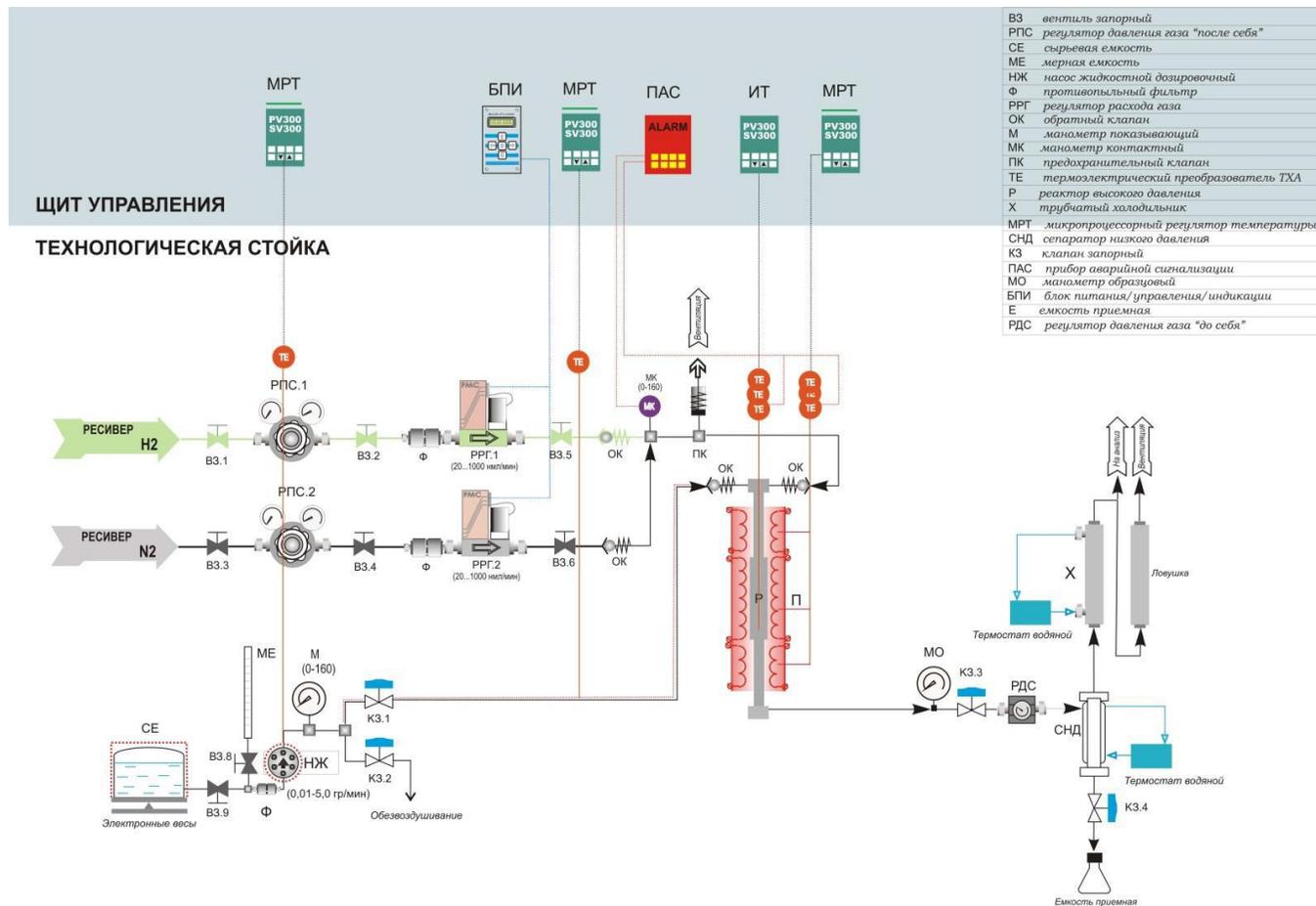


Рис. 12. Схема установок для проведения каталитических испытаний катализаторов гидроочистки дизельной фракции и гидрокрекинга ВГО

### 2.7.3 Тестирование катализаторов в гидрокрекинге вакуумного газойля.

Эксперименты по гидрокрекингу ВГО проводили на проточной установке высокого давления с неподвижным слоем катализатора, подробно описанной в [159]. Принципиальная схема каталитической установки приведена на рис.12. В тестах использовали отобранные гранулы катализаторов без дефектов, длиной 3-6 мм. Объем загружаемых в реактор катализаторов составлял 60,0 мл. Катализаторы сульфидировали непосредственно в реакторе прямогонной дизельной фракцией с собственным содержанием серы 1,43 мас.%, в которой было растворено 1,5 мас.% диметилдисульфида. Давление водорода при проведении сульфидирования составляло 3,5 МПа, остальные параметры аналогичны описанным в [159].

В качестве сырья использовали прямогонный ВГО (АО «Газпромнефть-ОМПЗ», установка АВТ-10; содержание S – 0.85 мас.%, N – 0.19 мас.%). Гидрокрекинг проводили в следующих условиях: объемная скорость подачи сырья –  $0.71 \text{ ч}^{-1}$ , отношение  $\text{H}_2/\text{сырье}$  – 1200 нл/л, давление – 16.0 МПа. Температуру процесса  $360^\circ\text{C}$  выдерживали в течение первых 12 ч, после чего переходили непосредственно к испытаниям, проводя процесс гидрокрекинга последовательно при 3 температурах: 400; 410 и  $420^\circ\text{C}$ ; продолжительность гидрокрекинга при каждой температуре составляла не менее 30 ч, что было достаточно для достижения стационарного уровня активности катализаторов.

Жидкие продукты гидрокрекинга анализировали методом имитированной дистилляции в соответствии с методом ASTM D6352, также их разгоняли при атмосферном давлении по ГОСТ 2177-99 на фракции: легкую бензиновую ( $<180^\circ\text{C}$ ), дизельную фракцию ( $130\text{-}360^\circ\text{C}$ ) и остаток ( $>360^\circ\text{C}$ ). Общее содержание серы и азота определяли на анализаторе Xplorer-NS (TE Instruments) в соответствии со стандартами ASTM D5453 и ASTM D4629 соответственно. Выход фракций рассчитывали путем суммирования фракций, полученных из анализа методом имитированной дистилляции, и соответствующих фракций, содержащихся в газовых пробах. Содержание ароматических соединений в дизельных фракциях определяли методом ВЭЖХ на хроматографе Agilent 1260 Infinity с рефрактометрическим детектором в соответствии со стандартом ASTM D6591.

## Глава 3. Синтез и изучение пропиточного раствора

### 3.1 Разработка метода приготовления пропиточных растворов для синтеза катализаторов гидропереработки из паравольфрамата аммония

Целью начального этапа работы являлась разработка метода приготовления из доступных соединений вольфрама пропиточных растворов, содержащих вольфрам и никель в концентрациях, достаточных для синтеза катализаторов гидропереработки методом одностадийной пропитки по влагоемкости. Как правило, содержание вольфрама в катализаторах гидропереработки составляет от 15 до 20 мас.%. При влагоемкости носителя 0,75 мл/г для приготовления NiW катализатора с содержанием вольфрама 17 мас.% и соотношением Ni/W=0,5 методом одностадийной пропитки концентрация вольфрама и никеля в пропиточном растворе должна составлять 1,64 моль/л и 0,82 моль/л соответственно. Данные концентрации были выбраны в качестве ориентировочных. В качестве исходного соединения вольфрама был выбран паравольфрамат аммония, поскольку данный реагент сравнительно недорог и производится на территории РФ в промышленных масштабах [119]. С этим с учетом данных, представленных в литературе, был проведен поиск условий, обеспечивающих возможность получения пропиточных растворов для приготовления катализаторов гидропереработки из ПВА. Было использовано 3 типа органических комплексообразователей:  $\alpha$ -гидроксикарбоновая кислота (лимонная кислота), полиаминокарбоновая кислота (ЭДТУК) и многоатомный спирт (сорбит). Ниже описаны результаты проведенных экспериментов.

#### 3.1.1 Щелочная среда

Переход ПВА в растворимую форму в щелочной среде может происходить за счет деполимеризации полианионов паравольфрамата аммония с образованием моновольфрамат-анионов. В качестве агентов, создающих щелочную среду, были использованы аммиак и этилендиамин. При растворении ПВА в концентрированном водном растворе аммиака в течение 5 часов была достигнута концентрация вольфрама в растворе 0,54 моль/л, что значительно ниже требуемой для приготовления катализаторов гидропереработки. Использование этилендиамина (соотношение этилендиамин:W 1:1) для растворения ПВА

приводит к образованию объемного гелеобразного осадка, что связано с образованием полимерных продуктов взаимодействия вольфрамат-ионов и этилендиамина [160]. Добавление ЭДТА и ЛК в концентрированный раствор аммиака не приводит к увеличению растворимости ПВА. Добавление в раствор сорбита приводит к повышению растворимости ПВА, однако полученная концентрация вольфрама не достигает требуемых значений. Таким образом, ПВА частично растворяется в щелочных аммиачных растворах, однако концентрация получаемых растворов значительно ниже необходимой для приготовления катализаторов гидропереработки методом одностадийной пропитки.

Таблица 2. Концентрации растворов, полученных при растворении ПВА в концентрированном растворе аммиака и в концентрированном растворе аммиака с добавкой различных хелатирующих агентов при 80°C

Исходный раствор	Хелатирующий агент	Соотношение $n(XA)/n(W)$ , моль/моль	Содержание вольфрама в растворе после растворения ПВА в течение 5 часов при 80°C, моль/л
Водный аммиак, 25 мас.%	-	-	0,54
	ЭДТА	1	0,02
	ЛК	1	0,08
	Сорбит	1	0,78

### 3.1.2 Нейтральная среда.

Для получения нейтральной среды кислотные группы хелатирующих агентов нейтрализовали аммиаком (в отличие от экспериментов из предыдущего раздела, где использовалось избыточное количество аммиака, в данном случае количество аммиака соответствовало количеству кислотных групп ХА). В раствор, содержащий сорбитол, добавления аммиака не производилось. При использовании растворов, содержащих ЛК и ЭДТА, растворения ПВА практически не наблюдалось. Наибольшая концентрация вольфрама в растворе была получена при

использовании сорбита, однако, концентрация получаемого раствора была ниже требуемой приготовления катализаторов.

Таблица 3. Концентрации растворов, полученных при растворении ПВА в нейтральной среде

Хелатирующий агент	Соотношение $n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})/n(\text{XA})$ , моль/моль	Соотношение $n(\text{XA})/n(\text{W})$ , моль/моль	Содержание вольфрама в растворе после растворения ПВА в течение 5 часов при 80°C, моль/л
ЭДТА	4/1	1/1	0,004
Лимонная кислота	3/1	1/1	0,03
Сорбитол	-	1/1	0,69

### 3.1.3 Кислая среда ( $\text{pH} < 4$ )

В кислых средах можно ожидать перехода ПВА в растворимое состояние за счет образования метавольфрамата аммония, либо за счет образования полиядерных комплексных соединений с хелатирующими агентами. При использовании ЛК и ЭДТУК при соотношениях XA/W 1:1, соответствующих стехиометрическим для комплексных соединений вольфрама, происходит образование практически нерастворимого гидратированного оксида вольфрама (вольфрамовой кислоты)  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Возможным путями предотвращения образования оксида вольфрама является либо снижение количества органической кислоты либо частичная её нейтрализация. Первый подход описан в патенте [124], в котором для перевода ПВА в растворимую форму использовались разбавленные растворы кислот, однако для получения раствора с концентрацией ПВА, необходимой для приготовления катализаторов, требуется примерно четырехкратное упаривание растворов, что при переходе к промышленному производству катализаторов усложняет технологию приготовления. В данной работе была изучена возможность растворения ПВА раствора лимонной кислоты, частично нейтрализованной аммиаком. Было найдено оптимальное соотношение аммиак/лимонная кислота, при котором с одной стороны обеспечивается

растворение паравольфрамата аммония, с другой – предотвращается образование  $WO_3 \cdot H_2O$ . При таком подходе раствор с концентрацией до 1,7 моль/л W может быть получен непосредственным растворением ПВА без использования стадии упаривания.

Таблица 4. Концентрации растворов, полученных при растворении ПВА в растворах ЛК, частично нейтрализованной аммиаком

ХА	Соотношение $n(NH_3 \cdot H_2O)/n(XA)$ , моль/моль	Соотношение $n(XA)/n(W)$ , моль/моль	Содержание вольфрама в растворе, моль/л
ЛК	1,5	1/1	0,27
	1,2		0,38
	1,0		0,52
	0,8		1,73
	0,5		0,22

Следующей задачей, которую необходимо было решить, являлось введение в пропиточный раствор никеля. Было обнаружено, что для частичной нейтрализации лимонной кислоты вместо аммиака можно использовать гидроксид никеля, таким образом, решая данную задачу.

Таблица 5. Концентрации растворов, полученных при растворении ПВА в растворах ЛК, частично нейтрализованной гидроксидом никеля

ХА	Соотношение $n(Ni(OH)_2)/n(XA)$ , моль/моль	Соотношение $n(XA)/n(W)$ , моль/моль	Содержание вольфрама и никеля в растворе после растворения ПВА, моль/л
ЛК	0,4	1/1	W – 1,80, Ni – 0,72
	0,5		W – 1,72, Ni – 0,86
	0,7		W – 1,70, Ni – 1,1

Таким образом, наиболее подходящим для приготовления пропиточного раствора является способ, основанный на растворении ПВА в растворе частично нейтрализованной лимонной кислоты. Данный подход позволяет получать растворы с необходимыми концентрациями никеля и вольфрама из ПВА и  $Ni(OH)_2$ . В отличие от метода получения растворов, описанного в патенте [124], не

требуется упаривания получаемых растворов. Условия, при которых достигается растворение ПВА, благоприятствуют образованию метавольфрамат-ионов. С другой стороны, присутствие в растворе ЛК в качестве комплексообразователя может приводить к образованию цитратных комплексных соединений с вольфрамат-ионами, либо с ионами никеля. Поэтому целью следующего этапа работ являлось изучение состояния никеля и вольфрама в пропиточном растворе.

### **3.2 Изучение состояния вольфрама и никеля в пропиточном растворе**

Пропиточный раствор, приготовленный из ПВА, гидроксида никеля (II) и лимонной кислоты (обозначен NiWCit-P), был изучен с применением ИК спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния,  $^{183}\text{W}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии и УФ спектроскопии. Для использования в качестве образца сравнения также был приготовлен и изучен раствор (NaWCit-P) натриевой соли анионного биядерного комплексного соединения вольфрама с цитратными лигандами  $\text{Na}_6[\text{W}_2\text{O}_5(\text{Cit})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  с известной структурой [125,126]. Также был синтезирован раствор  $\text{NH}_4\text{WCit-P}$ , приготовленный по методике, аналогичной используемой для приготовления никельсодержащего раствора, но с использованием вместо гидроксида никеля эквивалентного количества водного аммиака.

#### **3.2.1 Исследование растворов методами колебательной спектроскопии**

ИК спектры образцов NiWCit-P, NaWCit-P и  $\text{NH}_4\text{WCit-P}$  и отнесение полос поглощения приведены на рисунке 13 и таблице 6 соответственно. Полосы поглощения в спектрах с частотами 1717-1718  $\text{cm}^{-1}$  относятся к колебаниям  $\nu(\text{C}=\text{O})$  протонированных карбоксильных групп [161,162]. Тогда как к валентным колебаниям депротонированных карбоксильных групп относятся полосы поглощения с частотами 1637, 1573  $\text{cm}^{-1}$  (асимметричные колебания  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ ) и 1404  $\text{cm}^{-1}$  (симметричные колебания  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ ), последние полосы также перекрываются с  $\delta_{\text{as}}(\text{NH}_4^+)$ . Известно, что для карбоксильных групп, связанных с атомами металлов, величина  $[\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)]$  зависит от степени ковалентности связи и позволяет определить тип координации металла [163]. В представленных спектрах наблюдаются две полосы поглощения, отнесенные к

ассиметричным колебаниям карбоксильных групп  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ , соответствующие двум типам координации карбоксильных групп. Разница  $[\nu_{as}(\text{COO}^-) - \nu_s(\text{COO}^-)]$  составляет 233 и 169  $\text{см}^{-1}$ , что может в первом случае может соответствовать монодентатной координации карбоксильной группы, а во втором – карбоксильной группе в ионизированном состоянии. Монодентатная координация карбоксильной группы может быть отнесена к связи карбоксильной группы с атомом вольфрама. Согласно структурным данным [180, 181] в биядерном цитратном анионе  $[\text{W}_2\text{O}_5(\text{Cit})_2]^{6-}$  одна из карбоксильных групп, а именно  $\alpha$ -карбоксильная группа каждого из цитратных лигандов является координированной к атомам вольфрама, тогда как две другие  $\beta$ -карбоксильные могут находиться в протонированной, либо диссоциированной форме, что согласуется с наблюдаемыми полосами поглощения в ИК спектрах образцов NiWCit-P, NaWCit-P и  $\text{NH}_4\text{WCit-P}$ . Полосы поглощения в области 970-860 и 800-520  $\text{см}^{-1}$  в наблюдаемых ИК спектрах относятся соответственно к валентным колебаниям фрагментов  $\text{WO}_2$  и W-O-W. Положение и интенсивности полос поглощения в спектрах образцов NaWCit-P,  $\text{NH}_4\text{WCit-P}$  и NiWCit-P весьма близки, что указывает на то, что структура соединений, присутствующих в пропиточном растворе, аналогична структуре  $[\text{W}_2\text{O}_5(\text{Cit})_2]^{6-}$  (рис.14).

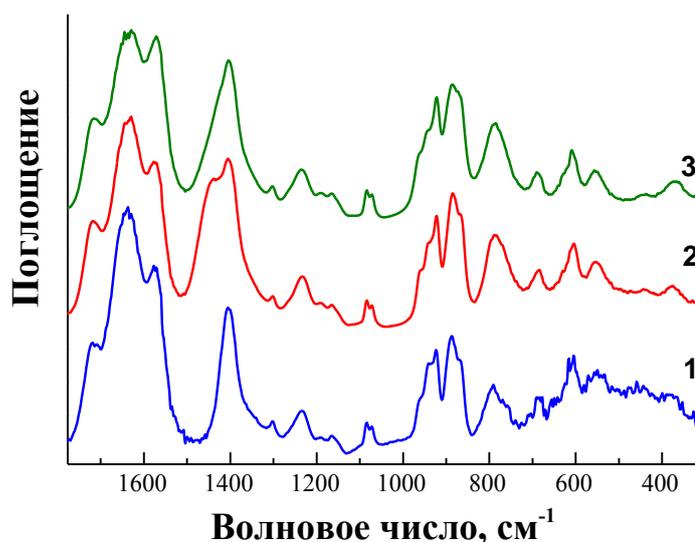


Рис.13 ИК спектры растворов NaWCit-P (1),  $\text{NH}_4\text{WCit-P}$  (2), NiWCit-P (3)

Таблица 6. Отнесение частот в ИК спектрах пропиточного раствора и растворов сравнения.

Отнесение колебаний [161,164,165]	NaWCit-P	NH <sub>4</sub> WCit-P	NiWCit-P
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1718	1717	1717
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	1637, 1573	1637, 1573	1637, 1573
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	1404	1404	1404
$\nu(\text{C}-\text{O})$	1233	1233	1233
Скелетные колебания C-C	1191, 1165	1191, 1164	1191, 1164
$\nu(\text{C}-\text{O})$	1084, 1072	1083, 1072	1084, 1072
$\nu(\text{W}=\text{O})$	960, 941, 924, 886, 869	960, 942, 923, 885, 868	961, 943, 923, 886, 869
$\nu(\text{W}-\text{O}-\text{W})$	789, 685, 604	787, 685, 605	786, 687, 606
$\delta(\text{O}-\text{W}-\text{O})$	555, 441	556, 441, 374	555, 440, 372

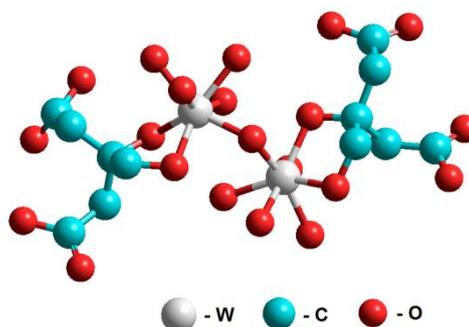


Рис.14. Предполагаемое строение  $[\text{W}_2\text{O}_5(\text{Cit})_2]^{6-}$  аниона в пропиточном растворе

Спектры комбинационного рассеяния образцов NaWCit-P, NiWCit-P, NH<sub>4</sub>WCit-P представлены на рисунке 15. В спектрах КР исследованных образцов присутствуют интенсивные полосы поглощения с частотами 942 и 863 см<sup>-1</sup>, относящиеся к колебаниям терминальных атомов кислорода  $\nu(\text{W}=\text{O})$ , причем положение и интенсивности полос поглощения близки, что так же указывает на присутствие вольфрама в пропиточных растворах в виде биядерных цитратных комплексных ионов  $[\text{W}_2\text{O}_5(\text{Cit})_2]^{6-}$ . Также в спектрах КР могут быть выделены ПП в диапазоне 200-800 см<sup>-1</sup>, относящиеся к колебаниям  $\nu(\text{W}-\text{O}-\text{W})$  и  $\delta(\text{O}-\text{W}-\text{O})$ , что согласуется со структурой биядерного цитратного комплекса  $[\text{W}_2\text{O}_5(\text{Cit})_2]^{6-}$ .

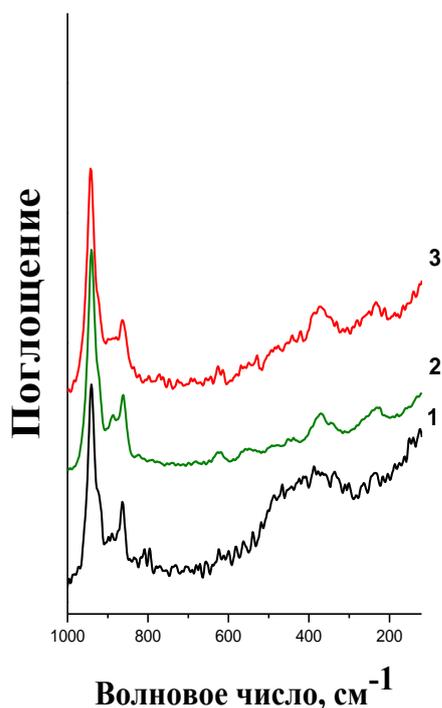


Рис. 15. Спектры комбинационного рассеяния образцов NaWCit-P (1), NH<sub>4</sub>WCit-P (2) и NiWCit-P (3)

Таблица 7. Отнесение частот в спектрах комбинационного рассеяния пропиточных растворов и растворов сравнения.

Отнесение колебаний	NaWCit-P	NH <sub>4</sub> WCit-P	NiWCit-P
$\nu(\text{W}=\text{O})$	941, 924, 863	941, 924, 862	942, 863
$\nu(\text{W}-\text{O}-\text{W})$	624	624	624
$\delta(\text{O}-\text{W}-\text{O})$	387, 233	371, 233	371, 233

### 3.2.2. Исследование растворов методом <sup>183</sup>W и <sup>13</sup>C ЯМР спектроскопии

Присутствие в растворе парамагнитных центров, таких как ионы никеля или кобальта, приводит к сильному парамагнитному уширению сигналов в спектрах ЯМР. Парамагнитное уширение затрудняет изучение пропиточных растворов, содержащих значительные концентрации никеля или кобальта, однако, данное явление может быть использовано для изучения координации данных металлов к

вольфрамосодержащему аниону. При увеличении концентрации парамагнитных центров в растворе должны наблюдаться смещение, уширение и, в конечном счете, исчезновение сигналов ЯМР. При этом в первую очередь должны исчезать сигналы от тех атомов, к которым происходит координация парамагнитных центров [166,167,150]. Следует отметить, что для полиоксометаллатов молибдена и вольфрама метод ЯМР настолько информативен, что может считаться структурным [168].

В спектре ЯМР  $^{183}\text{W}$  образца  $\text{NH}_4\text{WCit-P}$  (рис.16) наблюдается единственный интенсивный сигнал с химическим сдвигом  $-143,1$  ppm, что согласуется со структурой аниона  $[\text{W}_2\text{O}_5(\text{Cit})_2]^{6-}$ , в которой атомы вольфрама эквивалентны. В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  образца  $\text{NH}_4\text{WCit-P}$  присутствуют 4 интенсивных сигнала: с химическим сдвигом  $187,2$  ppm (относящийся к атому углерода  $\alpha$ -карбоксильной группы цитратного лиганда),  $177,7$  ppm (атомы углерода  $\beta$ -карбоксильных групп),  $86,3$  ppm (атом углерода, связанный с гидроксильной группой) и  $45$  ppm (атомы углерода  $\text{CH}_2$ -групп). Данные  $^{13}\text{C}$  ЯМР согласуются с данными, приведенными в литературе для раствора натриевой соли биядерного цитрат-вольфрамового комплекса [169], что указывает на то что, строение цитрат-вольфрамового аниона комплекса, используемого в данной работе для приготовления катализаторов, идентично строению аниона  $[\text{W}_2\text{O}_5(\text{Cit})_2]^{6-}$  натриевой соли комплекса, описанной в литературе. Кроме сигнала от основного соединения спектры ЯМР содержат пики от примесей, которых ориентировочно содержится не более 10%. Такими примесями, вероятно, являются мооядерные комплексы вольфрама с цитратными лигандами.

Таким образом, данные ЯМР позволяют сделать вывод, что в пропиточном растворе преобладающим является анион  $[\text{W}_2\text{O}_5(\text{Citr})_2]^{6-}$  (рис. 2). В спектрах  $^{183}\text{W}$  с ростом концентрации никеля в растворе происходит монотонное уширение единственного имеющегося в спектре сигнала ЯМР. В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  (рис. 6, табл. 8) при увеличении концентрации никеля в растворе также наблюдается монотонное уширение всех наблюдаемых в спектре сигналов. Уширение всех наблюдаемых сигналов от атомов  $^{13}\text{C}$  с увеличением концентрации никеля может указывать на отсутствие предпочтительной координации катионов никеля к карбоксильным группам в растворе. При этом возможна координация никеля через

терминальные атомы кислорода, связанные с вольфрамом, приводящая к уширению сигнала С-О и  $-\text{CH}_2-$  групп вследствие переноса заряда по цепочке  $\text{O}=\text{W}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2-$ .

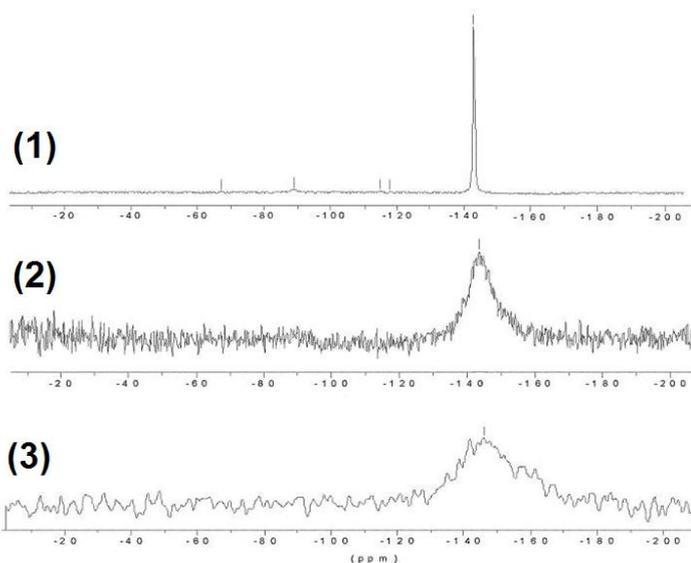


Рис. 16.  $^{183}\text{W}$  ЯМР спектры  $\text{NH}_4\text{WCit-P}$  (1) и растворов с добавлением никеля: (2) – соотношение  $[\text{Ni}]/[\text{W}]=0,1$ ; (3) – соотношение  $[\text{Ni}]/[\text{W}]=0,3$

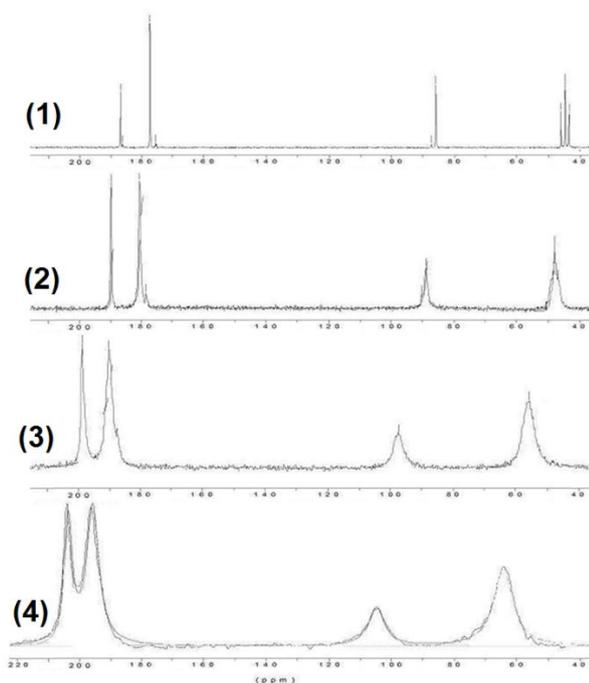


Рис. 17.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектры  $\text{NH}_4\text{WCit-P}$  (1) и растворов с добавлением никеля: (2) – соотношение  $[\text{Ni}]/[\text{W}]=0,1$ ; (3) – соотношение  $[\text{Ni}]/[\text{W}]=0,3$ ; (4) – соотношение  $[\text{Ni}]/[\text{W}]=0,6$ .

Таблица 8. Химический сдвиг и ширина линий в спектрах  $^{13}\text{C}$  и  $^{183}\text{W}$  ЯМР образца  $\text{NH}_4\text{WCit-P}$  и пропиточных растворов с различным содержанием никеля

Образец	$\delta^{183}\text{W}$ (W, Гц)	$\delta^{13}\text{C}$ (W, Гц)	$\delta^{13}\text{C}$ (W, Гц)	$\delta^{13}\text{C}$ (W, Гц)	$\delta^{13}\text{C}$ (W, Гц)
( $\text{NH}_4\text{WCit-P}$ )	-143,1 (10)	187,2 (узк.)	177,7	86,3	45,0
[Ni]/[W]=0,1	-143,5 (150)	190,5 (38)	181,3 (77)	89,8 (116)	48,4 (230)
[Ni]/[W]=0,3	-146 (290)	197,2 (125)	188,7 (250)	96,7 (340)	55,5 (420)
[Ni]/[W]=0,6	-	207,8 (308)	199,2 (503)	108,5 (617)	67,7 (740)

### 3.2.3. Исследование комплексных соединений в пропиточном растворе методом UV-Vis спектроскопии

УФ спектр раствора  $\text{NiWCit-P}$  приведен на рисунке 18. В спектре наблюдается 3 максимума с частотами 25300, 15100 и 13800  $\text{см}^{-1}$ . Полосы поглощения в диапазонах 25000-26300 и 12500-18000  $\text{см}^{-1}$  соответствуют разрешенным d-d переходам  ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$  и  ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$  ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в октаэдрическом окружении [144,170,171]. Наличие максимумов поглощения при 13800 и 15100  $\text{см}^{-1}$  и 25300  $\text{см}^{-1}$  указывает на то, что ионы  $\text{Ni}^{2+}$  в растворе находятся в форме гексааквакомплекса  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  и не координированы напрямую к карбоксильным группам цитратных лигандов [144], что согласуется с результатами  $^{183}\text{W}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии.

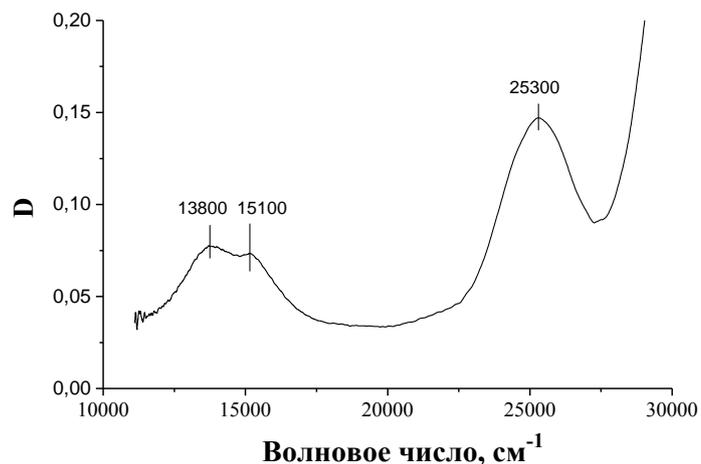


Рис.18 UV-Vis спектр пропиточного раствора NiWCit-P

### Заключение к главе 3

Предложен метод приготовления пропиточных растворов для приготовления нанесенных NiW катализаторов гидропереработки из паравольфрамата аммония, гидрооксида никеля и лимонной кислоты. Строение соединений вольфрама и никеля, присутствующих в пропиточном растворе, охарактеризовано методами ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^{183}\text{W}$ , ИК, КР, УФ спектроскопии. Установлено, что вольфрам в пропиточном растворе присутствует в форме комплексного анионного соединения  $[\text{W}_2\text{O}_5(\text{Cit})_2]^{6-}$ , при этом ионы никеля, находящиеся в форме гексааквакомплекса  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , и ионы аммония выступают в качестве противоионов. Ранее в работах, выполненных в Институте катализа СО РАН, было показано, что кобальтовые соли анионных комплексов молибдена с органическими комплексообразователями являются эффективными предшественниками активного компонента Со-Мо катализаторов гидроочистки [148,149,164]. Данные, полученные в данной работе о состоянии соединений вольфрама и никеля в пропиточном растворе позволяет заключить, что в данной работе реализуется схожий подход и в результате предложенного метода синтеза в растворе происходит образование никелевой соли анионного цитратного комплекса вольфрама в диссоциированной форме, далее выступающей в качестве предшественника активного компонента катализаторов.

## **Глава 4. Изучение влияния условий предварительной термообработки и соотношения Ni/W на свойства NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов**

### **4.1 Изучение влияния температуры предварительной термообработки на свойства NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов**

Следующим этапом работ являлось изучение состояния никеля и вольфрама в нанесенном на поверхность Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> состоянии и изучение влияние условий предварительной термообработки на состояние никеля и вольфрама в NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах в оксидной и в сульфидированной форме и на каталитические свойства. Были приготовлены NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы с соотношением Ni/W 0,5, подвергнутые термообработке при температурах 120, 220, 300 и 450°C. Полученные катализаторы в оксидной и сульфидированной форме были изучены с применением физико-химических методов.

#### **4.1.1 Данные элементного анализа**

По данным элементного анализа образцы NiW-(0,5)-120/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiW-(0,5)-220/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiW-(0,5)-300/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> содержат значительные количества углерода (Таблица 9), что связано с содержанием в катализаторах цитратных лигандов либо продуктов их разложения. С увеличением температуры термообработки содержание углерода в образцах закономерно снижается в результате разложения цитратных фрагментов. Катализатор NiW-(0,5)-450/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> практически не содержит углерода, что указывает на практически полное разрушение цитрата. После сульфидирования катализаторы также содержат углерод, однако его содержание снижается на 30-40% в сравнении с оксидными катализаторами.

Текстурные характеристики носителя, оксидных и сульфидированных катализаторов были изучены с применением низкотемпературной адсорбции азота. Изотермы адсорбции-десорбции для оксидных и сульфидированных катализаторов приведены на рисунке 19, они относятся к типу IV по классификации IUPAC с петлей гистерезиса типа H<sub>2</sub>, что характерно для мезопористых материалов с порами формы «ink-bottle». Распределение пор по размерам для носителя и катализаторов приведено на рисунке 20. Нанесение металлов на поверхность носителя приводит к значительному снижению объема пор и удельной площади

поверхности. В катализаторах NiW-(0,5)-120/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiW-(0,5)-220/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> значительное снижение удельной поверхности и объема пор в сравнении с носителем при близком среднем диаметре пор может указывать на блокировку пор. По мере увеличения температуры термообработки до 300 и 450°C происходит увеличение удельной поверхности и объема пор, а также снижение среднего диаметра пор, что может указывать на разблокирование мелких мезопор оксидных катализаторов.

При сульфидировании образцов NiW-(0,5)-300/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiW-(0,5)-450/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> происходит значительное снижение удельной поверхности и объема пор, в то время как для образца NiW-(0,5)-120/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> данные параметры практически не изменяются.

Таблица 9. Содержание углерода, азота и водорода в оксидных и сульфидированных NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах.

Образец	Содержание углерода, мас.%	Удельная площадь поверхности (БЭТ) а (ВЕТ), м <sup>2</sup> /г	Удельный объем пор, см <sup>3</sup> /г	Средний диаметр пор, Å
Носитель	-	182	0,75	109
Катализаторы в несulfидированной форме				
NiW-120	5.72	72	0,27	108
NiW-220	5.43	88	0,32	111
NiW-300	3.09	143	0,44	97
NiW-450	0.27	155	0,53	102
Катализаторы в сульфидной форме				
NiW-120-S	3.48	75	0,27	108
NiW-220-S	3.24	76	0,26	108
NiW-300-S	2.18	95	0,33	107
NiW-450-S	0.16	104	0,35	107

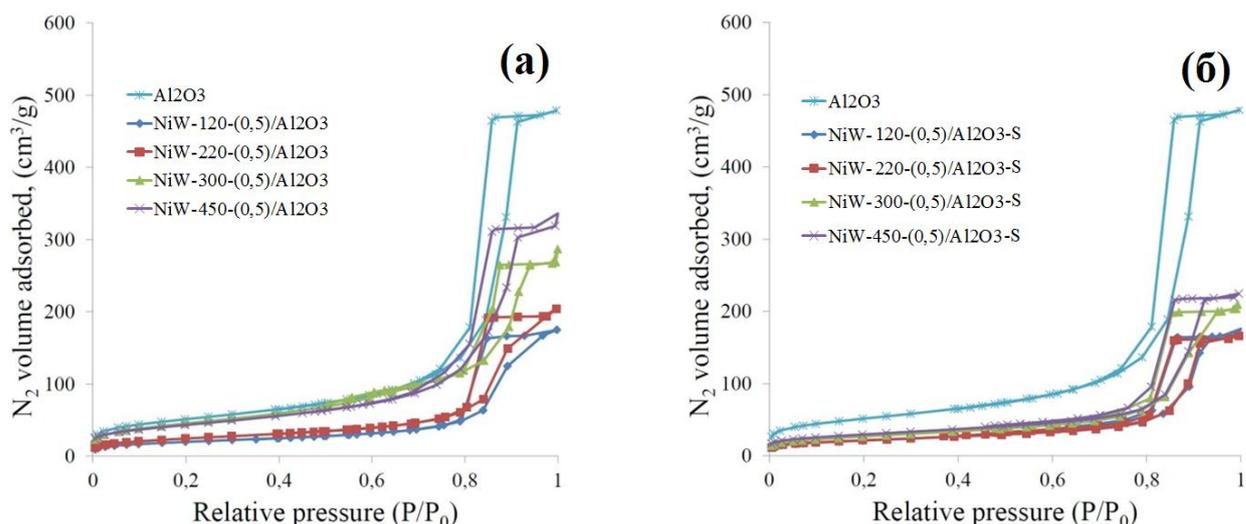


Рис.19. Изотермы адсорбции-десорбции N<sub>2</sub> для оксидных (а) и сульфидированных (б) катализаторов

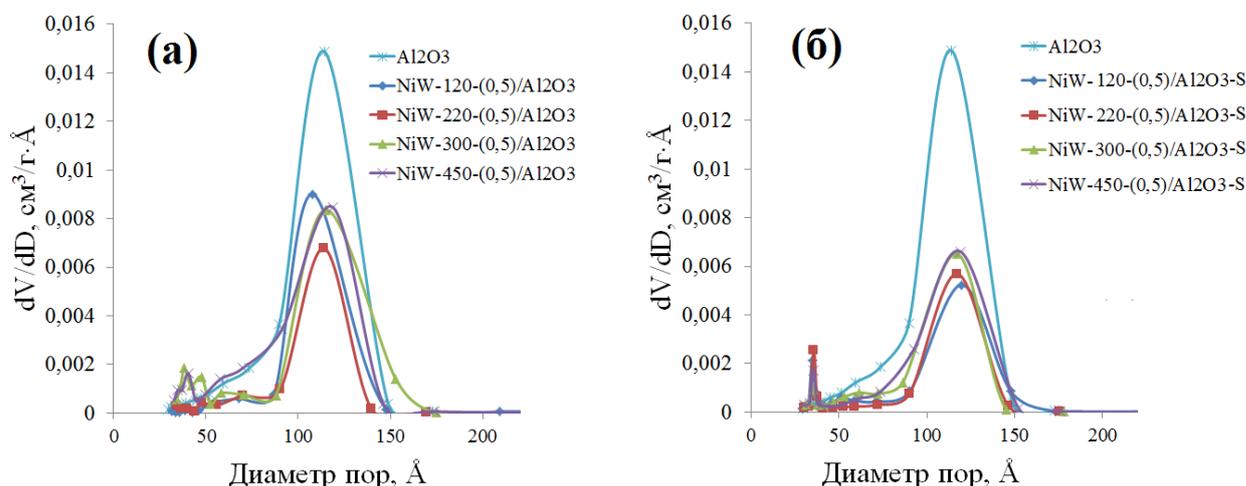


Рис. 20. Распределение пор по размерам в оксидных (а) и сульфидированных (б) катализаторов

#### 4.1.2 Термогравиметрический анализ с дифференциальной сканирующей калориметрией

На кривых ТГА и ДТГ образцов катализаторов NiW-(0,5)-120/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiW-(0,5)-220/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiW-(0,5)-300/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiW-(0,5)-450/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Рис.21) наблюдается снижение массы в диапазоне 50-150°С, связанное с удалением физически адсорбированной воды с поверхности катализаторов. Для катализаторов NiW-(0,5)-120/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдается интенсивная потеря массы при температуре выше 200°С с максимумом при 265°С на кривой ДТГ, сопровождающаяся эндотермическим эффектом (максимум при 257°С на кривой ДСК). На кривой ДСК образца NiW-

(0,5)-220/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> также наблюдается эндотермический пик с максимумом при 267°C. Эндотермический эффект при разложении лимонной кислоты и цитратов обусловлен протеканием реакций декарбоксилирования и дегидроксилирования с образованием остатков аконитовой, итаконовой кислот [172,173]. Из сопоставления кривых ДТА и данных элементного анализа катализаторов NiW-(0,5)-120/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiW-(0,5)-220/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> можно сделать вывод, что при термообработке катализатора при 220°C происходит частичное дегидроксилирование и декарбоксилирование цитратных фрагментов. Интенсивная потеря массы для образцов NiW-(0,5)-120/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiW-(0,5)-220/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> диапазоне 280-400°C связана с разрушением цитратных фрагментов и сопровождается экзотермическим эффектом с максимумом при 350-360 °C. Для образца NiW-(0,5)-300/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> максимум на кривой ДТА и экзотермический пик на кривой ДСК сдвинуты в сторону более высоких температур (410 и 390°C соответственно). Из сопоставления кривых ДТА катализаторов NiW-(0,5)-220/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiW-(0,5)-300/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> можно сделать вывод, что при термообработке катализатора при 300°C происходит частичное разрушение углеродного скелета цитратных фрагментов. На кривой ДТГ образца NiW-(0,5)-450/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> содержится только пик, соответствующий десорбции воды, что указывает на практически полное удаление цитратных лигандов в катализаторах, подвергнутых термообработке при температуре 450°C.

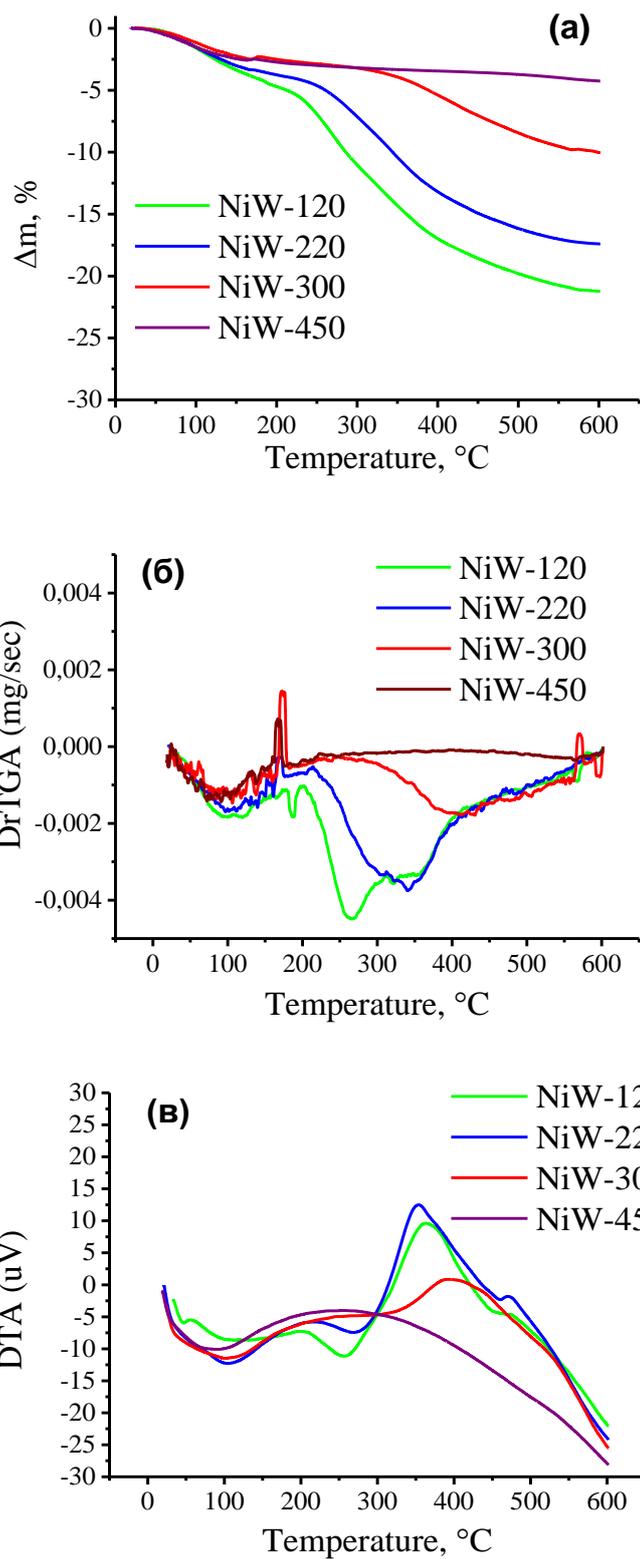


Рис.21. Профили ТГА (а), ДТА(б) и ДСК(в) катализаторов в оксидной форме.

#### 4.1.3 ИК и КР спектроскопия катализаторов в оксидной форме

Катализаторы в оксидной форме, подвергнутые термообработке при различных температурах, были изучены с применением ИК и Рамановской

спектроскопии. Ранее в предыдущей главе с использованием ИК, КР и ЯМР спектроскопии были получены данные, указывающие на то, что в пропиточном растворе вольфрам присутствует в форме комплексных анионов  $[W_2O_5(Cit)_2]^{6-}$ , с ионами  $Ni^{2+}$  и аммония, присутствующими в качестве противоионов. В ИК-спектре пропиточного раствора в диапазоне частот 1100-1800  $cm^{-1}$  наблюдаются полосы поглощения относящиеся к валентным колебаниям свободных  $\beta$ -карбокисильных групп (1717  $cm^{-1}$ ) и координированных карбокисильных групп (1635 и 1571  $cm^{-1}$  соответственно) [161]. ИК спектры катализаторов и пропиточного раствора приведены на рисунке 22. При нанесении комплексных соединений происходит взаимодействие свободных карбокисильных групп с поверхностью оксида алюминия, что приводит к исчезновению полосы поглощения 1717  $cm^{-1}$ . Для катализаторов, прокаленных при 220 и 300°C, в ИК спектрах наблюдаются полосы поглощения с частотой 1710-1715  $cm^{-1}$ , по-видимому, относящиеся к колебаниям  $\nu_{as}(C=O)$  в остатках аконитовой и итаконовой кислот, образующихся при термическом разложении цитратных лигандов. По мере увеличения температуры прокалики до 450°C происходит полное разложение цитратных лигандов и удаление ионов аммония, приводящее к исчезновению соответствующих полос поглощения в ИК спектре.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) катализаторов и пропиточного раствора приведены на рисунке 23. Анализ спектров КР затруднен флуоресценцией образцов. Тем не менее в КР спектрах образцов NiW-(0,5)-120/ $Al_2O_3$ , NiW-(0,5)-220/ $Al_2O_3$ , NiW-(0,5)-300/ $Al_2O_3$  и NiW-(0,5)-450/ $Al_2O_3$  могут быть выделены полосы поглощения в диапазоне 900-1050  $cm^{-1}$ , относящиеся к колебаниям  $\nu(W=O)$  связей вольфрама с терминальными атомами кислорода. В КР спектре образца NiW-(0,5)-120/ $Al_2O_3$  наблюдается полоса поглощения  $\nu(W=O)$  946  $cm^{-1}$ , положение которой близко к  $\nu(W=O)$  в пропиточном растворе (943  $cm^{-1}$ ), что может указывать на то, что структура  $[W_2O_5(Cit)_2]^{6-}$  не изменяется значительно при нанесении на поверхность носителя. Уширение полосы поглощения  $\nu(W=O)$  со сдвигом максимума поглощения до 958  $cm^{-1}$  в КР спектре образца NiW-(0,5)-220/ $Al_2O_3$  связано, по-видимому, с образованием поливольфраматных соединений [174]. Широкая полоса поглощения  $\nu(W=O)$  985-1000  $cm^{-1}$  в КР спектре образца NiW-

(0,5)-450/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> связана с образованием частиц оксида вольфрама, связанных с поверхностью носителя. [175,176]

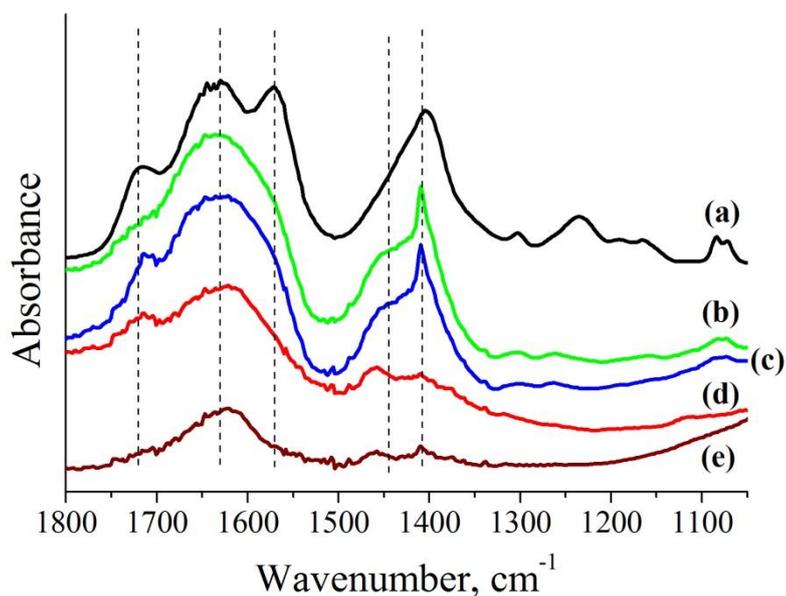


Рис.22. ИК-спектры пропиточного раствора (а) и NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов, подвергнутых термообработке при температуре 120 (б), 220 (в), 300 (г) и 450°C (д)

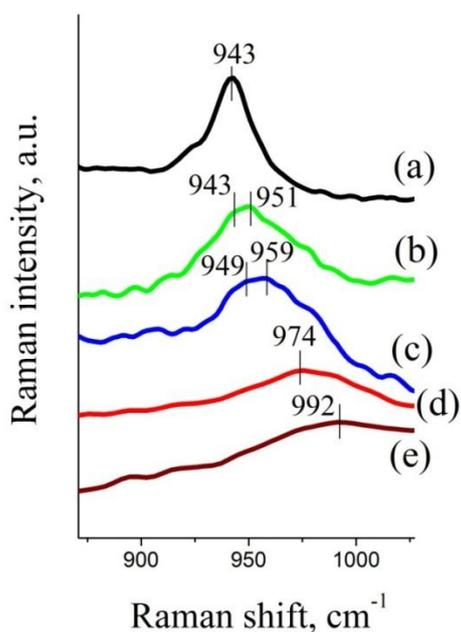


Рис.23. Спектры КР пропиточного раствора (а) и NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов, подвергнутых термообработке при температуре 120 (б), 220 (в), 300 (г) и 450°C (д)

#### 4.1.4 H<sub>2</sub>-Температурно-программируемое восстановление катализаторов в оксидной форме

Профили H<sub>2</sub>-ТПВ для катализаторов в оксидной форме представлены на рисунке 24. Для катализаторов NiW-(0,5)-120/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiW-(0,5)-220/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiW-(0,5)-300/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдаются схожие профили ТПВ. На профилях ТПВ этих образцов в диапазоне 300-600°C наблюдается интенсивный пик с максимумом около 455°C, который может быть отнесен к восстановлению соединений никеля. В работе [136] для никеля в составе комплексного соединения [Ni(CyDTA)]<sup>2-</sup>, нанесенного на γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> максимум на профиле ТПВ наблюдался при 452°C, в то время как для нитрата никеля, нанесенного на γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> без добавки комплексообразователя, максимум на профиле ТПВ находится в области 300°C. Массивные частицы NiO, нанесенные на γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, также восстанавливаются в области 300°C [177], однако их образование при температурах термической обработки 300°C и ниже можно исключить. Таким образом наблюдаемый для образцов NiW-(0,5)-120/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiW-(0,5)-220/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiW-(0,5)-300/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> максимум при 455°C характерен для катионов никеля (II) в составе комплексного соединения. Симметрия пика может указывать на гомогенное распределение соединений никеля.

Пики восстановления в диапазоне от 600 до 1000°C могут относиться к восстановлению соединений вольфрама и продуктов сильного взаимодействия никеля с носителем, таких как NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. В указанном диапазоне температур, в спектрах ТПВ для катализаторов NiW-(0,5)-120/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiW-(0,5)-220/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiW-(0,5)-300/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдаются пик с максимумом при 655°C и суперпозиция пиков 830 и 940°C. Первый пик (655°C), по-видимому, связан с восстановлением никель-поливольфраматных комплексов, содержащих октаэдрически координированные катионы W(VI) [178]. Существенные отличия между образцом NiW-(0,5)-300/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и образцами NiW-(0,5)-120/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiW-(0,5)-220/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдаются только в диапазоне 730-940°C, соответствующем восстановлению оксидных соединений вольфрама, взаимодействующих с носителем и содержащих катионы W(VI) в тетраэдрическом окружении [179,180]. По-видимому, термообработка при 300°C несколько повышает способность к восстановлению соединений вольфрама.

Профиль ТПВ образца NiW-(0,5)-450/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> значительно отличается от NiW-(0,5)-120/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiW-(0,5)-220/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiW-(0,5)-300/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и представляет собой широкий асимметричный пик с максимумом при 740°C. Большая ширина пика указывает на то, что данный пик содержит вклады от набора компонентов, включающего оксидные соединения вольфрама и никеля с различной силой взаимодействия с носителем и между собой. В любом случае температурный интервал восстановления соединений никеля смещается в сторону более высоких температур в сравнении с катализаторами NiW-(0,5)-120/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiW-(0,5)-220/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiW-(0,5)-300/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что указывает на присутствие никеля в форме соединений, сильно взаимодействующих с носителем и/или оксидом вольфрама. Максимум при 740°C соответствует литературным данным, согласно которым восстановление поверхностного оксида вольфрама на оксиде алюминия происходит в диапазоне 650-900°C [175,181], а восстановление NiWO<sub>4</sub> – при 650-720 °C [182]. Плечо на профиле ТПВ около 900°C может быть также связано с восстановлением NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [181].

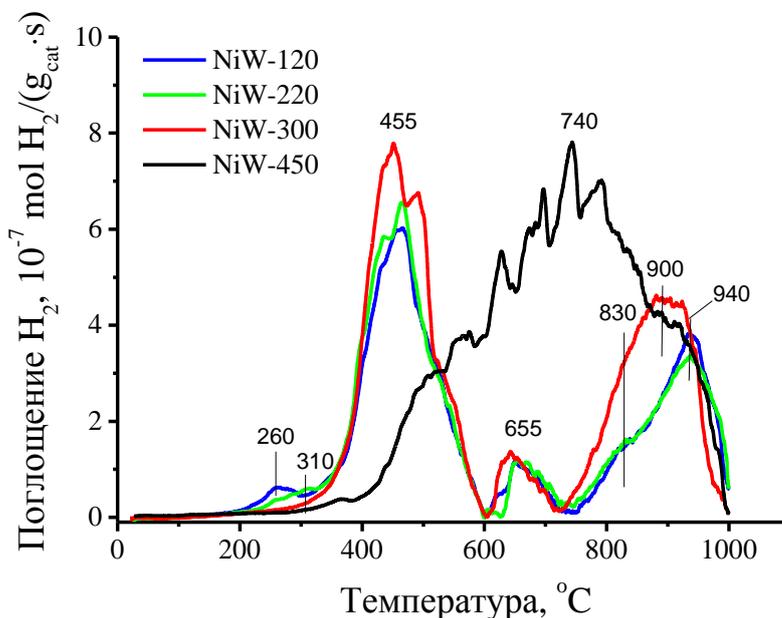
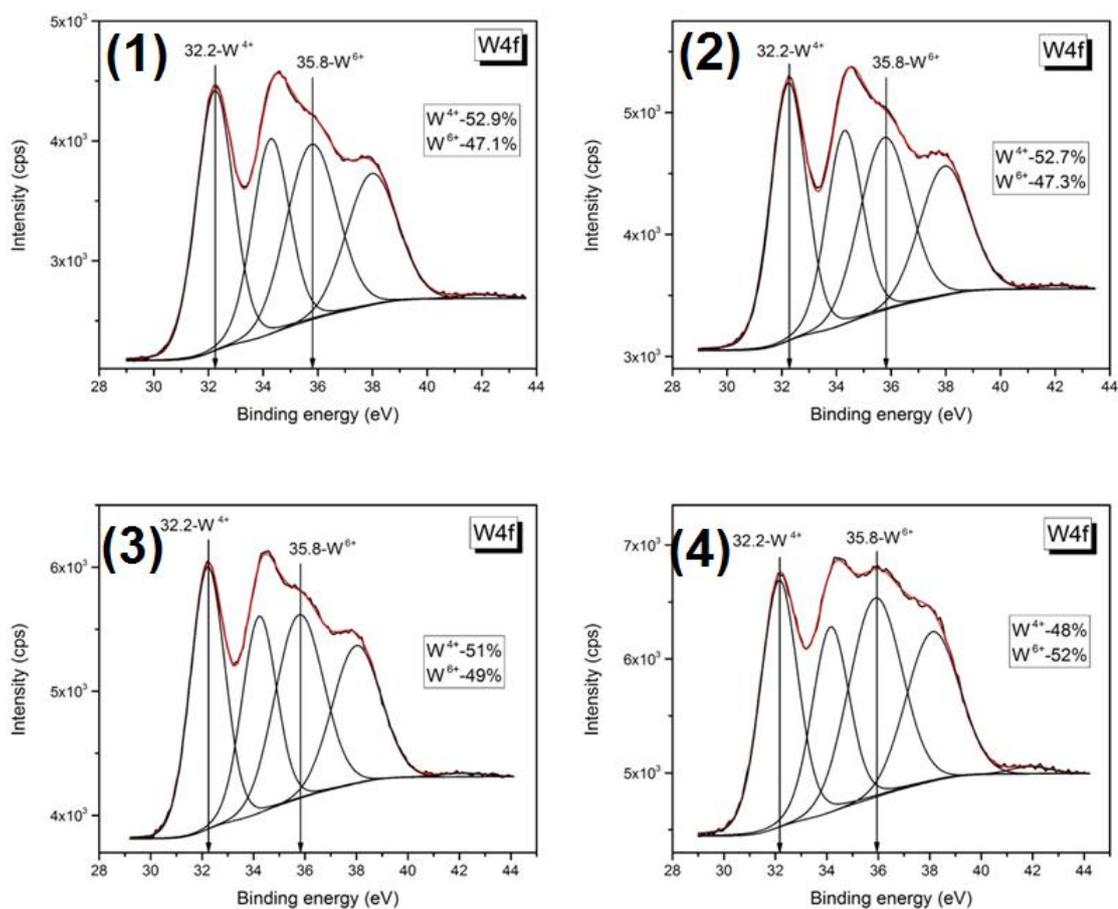


Рис. 24. Профили H<sub>2</sub>-ТПВ образцов NiW-(0,5)-120/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiW-(0,5)-220/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiW-(0,5)-300/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiW-(0,5)-450/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

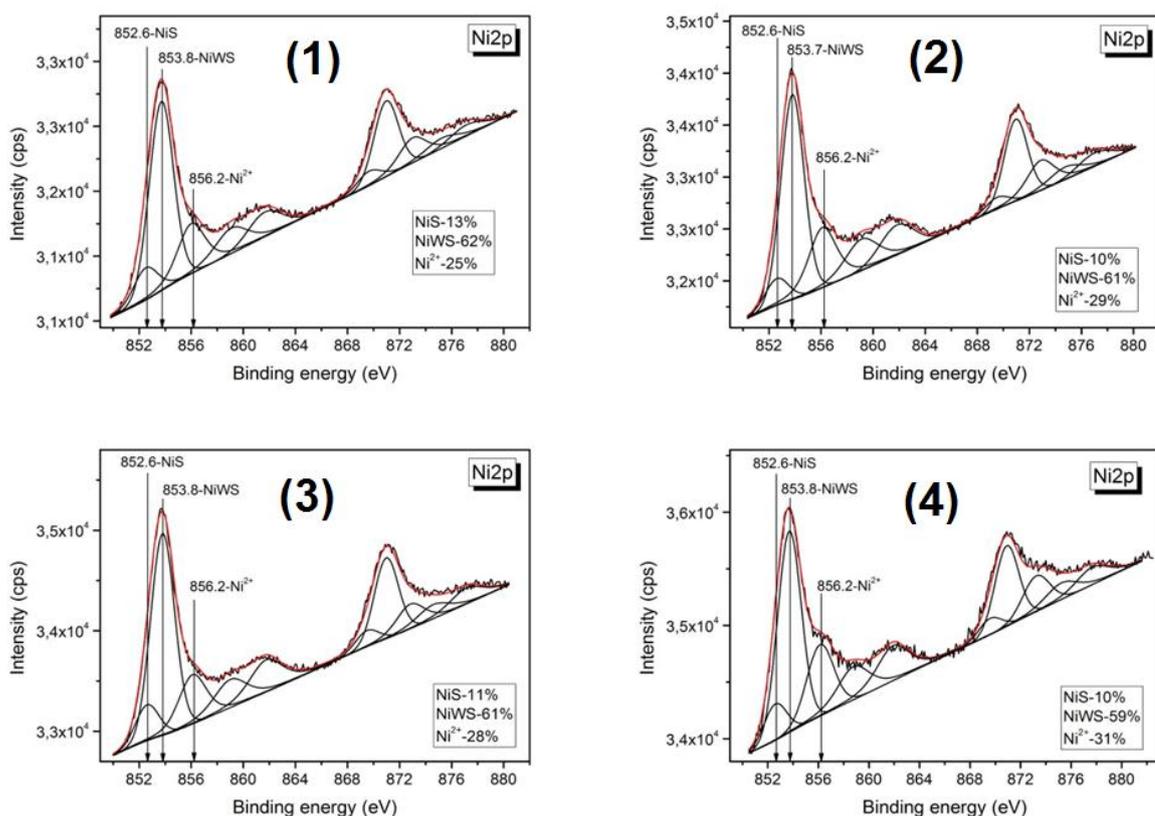
#### 4.1.5 РФЭС катализаторов в сульфидной форме

Для того чтобы определить, в каком состоянии находятся Ni и W на поверхности сульфидированных катализаторов, катализаторы в сульфидной форме были изучены с использованием РФЭС спектроскопии. Спектры РФЭС W 4f и Ni 2p катализаторов в сульфидированной форме и их разложение по компонентам представлены на рисунках 25 и 26. В соответствии с данными, приведенными в литературе [183], декомпозиция РФЭС Ni 2p спектра была проведена на 3 составляющие: никель в составе сульфида никеля  $Ni_xS_y$  (Ni 2p<sub>3/2</sub> 852.6 eV, Ni 2p<sub>1/2</sub>: 869.8 eV), никель в составе Ni-W-S фазы (Ni 2p<sub>3/2</sub>: 853.7 eV, Ni 2p<sub>1/2</sub> 870.9 eV) и никель в форме оксидных соединений (Ni 2p<sub>3/2</sub>: 856.4 eV, Ni 2p<sub>1/2</sub>: 873.8 eV). Декомпозиция спектра РФЭС W 4f проводилась на две составляющие [184]: W<sup>4+</sup> в сульфидированном состоянии с энергиями связи W 4f<sub>7/2</sub> 32,2 eV и W 4f<sub>5/2</sub> 34,3 eV и W<sup>6+</sup> в оксидном состоянии с энергией связи W 4f<sub>7/2</sub> 35,8 eV и W 4f<sub>5/2</sub> 38,0 eV.

Степень сульфидирования вольфрама в катализаторах составляет от 48 до 53%, что согласуется с литературными данными для NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов [136,184,185]. Степень сульфидирования вольфрама снижается по мере увеличения температуры термообработки, что вероятно связано с удалением цитратных лигандов, которые выполняют экранирующую функцию. В то же время данный эффект не слишком выражен, что может объясняться высокой температурой газофазного сульфидирования (400°C). Доля оксидных соединений никеля также увеличивается с увеличением температуры термообработки, что, по-видимому, как и в случае вольфрама, связано с более сильным взаимодействием с носителем. Относительные содержания NiWS составляет от 59 до 62%. С увеличением температуры термообработки происходит некоторое снижение содержания Ni в форме NiWS и в форме сульфида  $Ni_xS_y$ .



**Рис.25.** Спектры РФЭС W 4f NiW-(0,5)-120/ $Al_2O_3$ -S (1), NiW-(0,5)-220/ $Al_2O_3$ -S (2), NiW-(0,5)-300/ $Al_2O_3$ -S (3) и NiW-(0,5)-450/ $Al_2O_3$ -S (4)



**Рис. 26.** Спектры РФЭС Ni 2p NiW-(0,5)-120/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S (1), NiW-(0,5)-220/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S (2), NiW-(0,5)-300/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S (3) и NiW-(0,5)-450/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S (4)

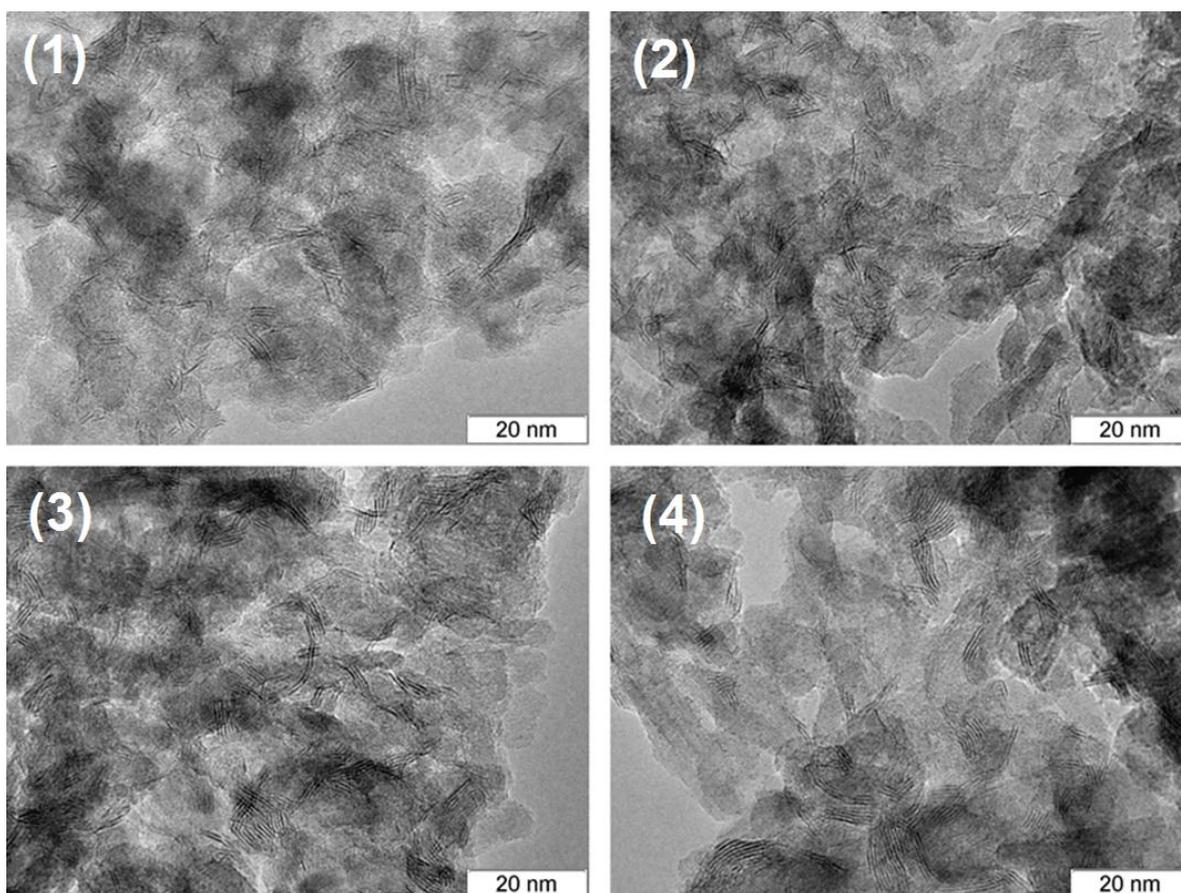
Таблица 10. Результаты разложения по компонентам W 4f и Ni 2p РФЭС спектров.

Образец	Относительное содержание компонента, %				
	W <sub>sulf</sub>	WO <sub>x</sub>	NiO	NiWS	NiS
NiW-120	53	47	25	62	13
NiW-220	53	47	29	61	10
NiW-300	51	49	28	61	11
NiW-450	48	52	31	59	10

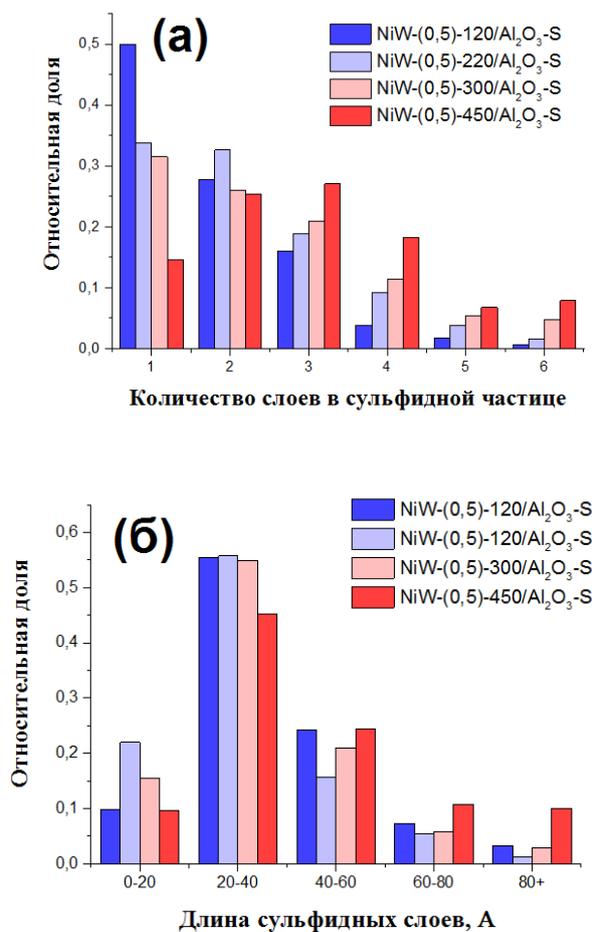
#### 4.1.6 ПЭМ ВР

Микрофотографии катализаторов в сульфидной форме NiW-(0,5)-120/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S, NiW-(0,5)-220/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S, NiW-(0,5)-300/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S и NiW-(0,5)-450/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S, полученные с использованием просвечивающей микроскопии высокого разрешения, представлены на рисунке 27. На микрофотографиях ПЭМ частицы WS<sub>2</sub>-подобной сульфидной фазы, ориентированные параллельно направлению

электронного пучка, наблюдаются в виде темных линий. Размер сульфидных слоев и количество слоев в частицах сульфидного компонента согласуются с данными, приведенными в литературе для NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов. С увеличением температуры термообработки наблюдается увеличение количества сульфидных слоев в WS<sub>2</sub>-подобных частицах. Для катализатора NiW-(0,5)-120/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S преобладают однослойные сульфидные частицы, для катализаторов NiW-(0,5)-220/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S и NiW-(0,5)-300/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S преобладающими являются одно- и двухслойные частицы, для катализатора NiW-(0,5)-450/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S – двух- и трехслойные. Увеличение температуры термообработки со 120°C до 220°C приводит к снижению средней длины сульфидных слоев, давая минимум при 220°C, в то время как дальнейшее увеличение температуры термообработки приводит к увеличению размера сульфидных слоев. Прокалка при 450°C приводит к значительному увеличению длины сульфидных слоев, приводя к значительному снижению числа краевых атомов вольфрама (Таблица 11).



**Рис. 27.** Микрофотографии ПЭМ сульфидированных катализаторов NiW-(0,5)-120/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S (1), NiW-(0,5)-220/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S (2), NiW-(0,5)-300/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S (3), NiW-(0,5)-450/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S (4)



**Рис. 28.** Распределение сульфидных  $WS_2$ -подобных слоев по числу слоев в частицах сульфидного компонента (а) и по длине (б) для NiW/ $Al_2O_3$  катализаторов с различной температурой предварительной термообработки

**Таблица 11.** Свойства  $WS_2$ -подобной сульфидной фазы, полученные из микрофотографий ПЭМ NiW/ $Al_2O_3$  катализаторов с различной температурой предварительной термообработки

Температура термообработки, °C	Средняя длина сульфидных слоев, Å	Отношение числа краевых атомов W к общему числу атомов W в сульфидных частицах $f_w$	Среднее количество слоев в частицах сульфидного компонента
120	38,2	0,25	1,8
220	32,4	0,29	2,2
300	35,5	0,26	2,5
450	45,7	0,18	3,2

#### 4.1.7 Тестирование NiW-(0,5)-T/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов в реакциях ГДС ДБТ, ГДА хинолина и гидрирования нафталина

Катализаторы были протестированы в одновременном гидродесульфидировании дибензотиофена (ГДС ДБТ), гидродезазотировании (ГДА) хинолина и гидрировании нафталина. Превращение ДБТ протекает практически исключительно по пути прямого десульфидирования с образованием бифенила, что связано с присутствием в сырьевой смеси хинолина, который ингибирует гидрогенизационный маршрут превращения ДБТ с образованием фенилциклогексана [186]. Продуктом гидрирования нафталина являлся тетралин. Образование декалина не наблюдалось, поскольку моноароматические соединения значительно труднее подвергаются гидрированию в сравнении с полиароматическими [24,25]. Хинолин в условиях реакции гидроочистки относительно легко переходит в 1,2,3,4-тетрагидрохинолин, при этом дальнейший разрыв C-N связей и полное удаление азота из молекулы протекает значительно труднее [187]. По этой причине в данной работе измерялось общее содержание азота в продуктах реакции и вместо конверсии хинолина рассчитывалась степень дезазотирования.

Для исследованных в этой работе катализаторов наблюдалась корреляция между активностью в ГДС ДБТ, гидрировании нафталина и ГДА хинолина. Так, наибольшую активность во всех этих реакциях показал катализатор, термообработанный при 300°C. Увеличение температуры термообработки со 120°C до 300°C приводит к постепенному увеличению активности NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов в ГДС ДБТ, ГДА хинолина и гидрировании нафталина. Прокаливание катализатора при 450°C приводит к резкому снижению активности.

Таблица 12. Результаты тестирования катализаторов в ГДС ДБТ, ГДА хинолина и гидрировании нафталина.

Катализатор	Конверсия ДБТ, %	Конверсия нафталина, %	Степень деазотирования, %
NiW-(0,5)-120/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -S	81,0	16,9	17,6
NiW-(0,5)-220/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -S	84,7	19,7	18,8
NiW-(0,5)-300/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -S	92,6	22,7	21,4
NiW-(0,5)-450/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -S	63,4	13,6	16,7

#### 4.1.8 Обсуждение связи между температурой предварительной термообработки, морфологией активного компонента и каталитическими свойствами NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов

Далее сопоставим данные физико-химических методов и результаты тестирования катализаторов в гидроочистке модельной смеси и рассмотрим факторы, которые могут объяснять различия в свойствах катализаторов, подвергнутых предварительной термообработке при различающихся температурах. Согласно данным РФЭС содержание Ni в форме NiWS фазы и степень сульфидирования вольфрама весьма слабо отличаются для катализаторов NiW-(0,5)-120/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S, NiW-(0,5)-220/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S и NiW-(0,5)-300/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S. В то же время при переходе от катализатора NiW-(0,5)-120/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S к NiW-(0,5)-220/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S наблюдается заметное снижение длины сульфидных слоев и увеличение числа слоев в частицах сульфидного компонента. Ранее в литературе было показано, что повышение количества слоев в частицах сульфидного компонента может значительно увеличивать активность NiW катализаторов [69]. Полислойные частицы WS<sub>2</sub> обладают большей плотностью вакансий в сравнении с однослойными с частицами и частицами с меньшим числом сульфидных слоев, что способствует π-адсорбции ароматических молекул и увеличивает гидрирующую активность катализаторов, содержащих многослойные сульфидные частицы. Образование частиц с большей количеством слоев может быть связано более слабым взаимодействием с носителем. Цитратные комплексы взаимодействуют с поверхностью носителя через карбоксильные группы цитратных лигандов. При

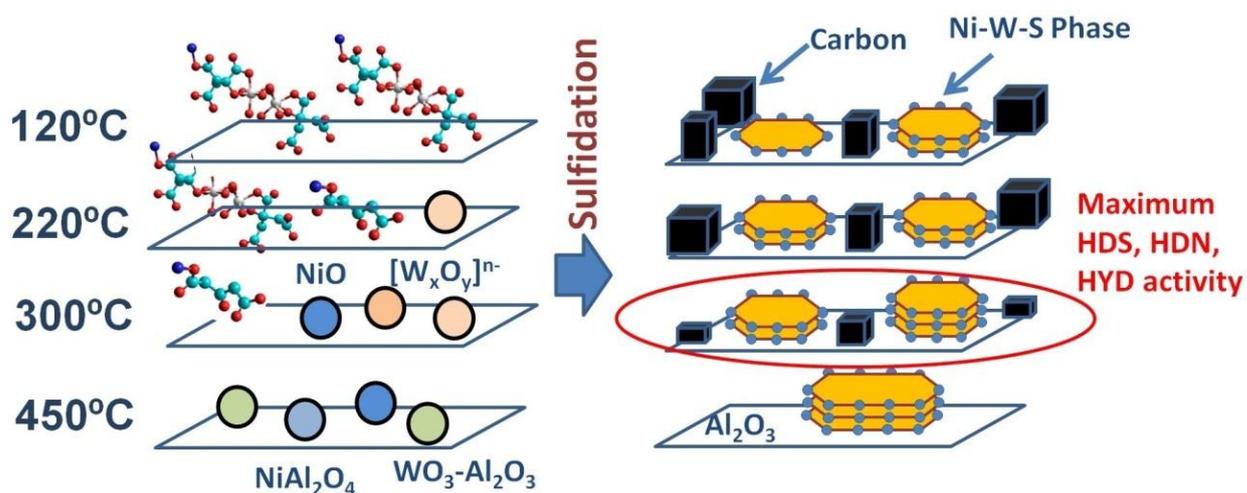
термообработке 220 и 300°C за счет протекания реакций декарбоксилирования и разрушения цитратных лигандов связь нанесенных металлов с носителем может ослабляться, за счет чего на стадии сульфидирования происходит образование сульфидных частиц с более высоким количеством слоев в частицах сульфидного компонента. В то же время образующийся при разложении цитратных лигандов углерод может выполнять изолирующую функцию и предотвращать увеличение длины сульфидных частиц.

При переходе от катализатора NiW-(0,5)-220/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S к NiW-(0,5)-300/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S наблюдается некоторое увеличение среднего размера сульфидных слоев и небольшое снижение степени сульфидирования никеля и вольфрама. Однако, NiW-(0,5)-300/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S проявляет более высокую активность в сравнении с катализатором NiW-(0,5)-220/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S. Одним из объяснений может быть дальнейшее увеличение количества слоев в частицах сульфидного компонента при увеличении температуры термообработки с 220 до 300°C. С другой стороны, при увеличении температуры термообработки с 220 до 300°C в сульфидированных катализаторах значительно снижается содержание углерода, также происходит увеличение удельной площади поверхности катализатора и объема пор. Таким образом, термообработка при 300°C может увеличивать доступность активного компонента для реагирующих молекул.

Увеличение температуры термообработки до 450°C приводит к заметному снижению степени сульфидирования никеля и вольфрама, а также к довольно значительному увеличению размера слоев сульфидного компонента, что выражается в снижении числа краевых атомов вольфрама – в сравнении с NiW-(0,5)-300/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S число краевых атомов вольфрама ниже примерно на 30%. По-видимому, этот эффект связан с тем, что в катализаторе NiW-(0,5)-450/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S практически не содержится углерода, который может оказывать изолирующий эффект и способствовать повышению дисперсности сульфидного компонента.

Таким образом, высокая активность катализатора, подвергнутого предварительной термообработке при 300°C, по-видимому, связана с морфологией активного компонента, а именно увеличенным количеством слоев в частицах сульфидного компонента при сохранении небольшой длины сульфидных слоев. Также, в сравнении с катализаторами, термообработанными при 120 и 220°C

катализатор, термообработанный при 300°C, характеризуется меньшим содержанием углерода, который может затруднять доступ к активным центрам. Прокалка при 450°C приводит к низкой активности за счет низкой степени дисперсности активного компонента и снижения степени сульфидирования вольфрама и никеля. Схема влияния температуры термообработки на структуру катализаторов в оксидной и сульфидированной формах приведена на рис.29.



**Рис. 29.** Схема влияния температуры термообработки на структуру катализаторов в оксидной и сульфидированной формах.

## 4.2 Изучение влияние соотношения Ni/W на свойства NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов

Для изучения влияния соотношения Ni/W на морфологию активного сульфидного компонента и каталитические свойства NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов были синтезированы образцы NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов с соотношением Ni/W 0 (без Ni); 0,3; 0,6; 0,7. Максимальное используемое соотношение Ni/W 0,7 обусловлено ограничениями используемого в работе способа приготовления пропиточных растворов. Содержание вольфрама в синтезированных образцах было одинаково и составляло 17,0 мас.%. Температура предварительной термообработки составляла 300°C поскольку, как было показано в предыдущем разделе, при указанной температуре обеспечивается максимальная активность катализатора.

### 4.2.1 Изучение морфологии активного сульфидного компонента

Параметры активного сульфидного компонента, определенные из микрофотографий ПЭМ сульфидированных образцов представлены в таблице 13.

При переходе от непромотированного катализатора W-0/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S к промотированному никелем образцу NiW-0,3-300/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S с соотношением Ni/W=0,3, наблюдается снижение размера WS<sub>2</sub>-подобных сульфидных частиц. Данные результаты согласуются с данными, представленными в литературе [72]. По-видимому, промотирование боковых граней частиц WS<sub>2</sub> никелем препятствует увеличению их размера. Дальнейшее увеличение соотношения Ni/W в катализаторе с 0,3 до 0,5 и 0,7 оказывает значительно более слабое влияние на длину слоев сульфидного компонента, однако можно выделить тенденцию к некоторому снижению размера сульфидных слоев. Для промотированных катализаторов при соотношении Ni/W от 0,3 до 0,7 длина сульфидных слоев и количество слоев в частицах сульфидного компонента весьма близки, таким образом, промотирование никелем слабо влияет на количества слоев в частицах WS<sub>2</sub>-подобного сульфидного компонента.

**Таблица 13.** Свойства WS<sub>2</sub>-подобного сульфидного компонента, полученные из снимков ПЭМ

Соотношение Ni/W	Средняя длина сульфидных слоев, Å	Отношение числа краевых атомов W к общему числу атомов W в сульфидных частицах $f_w$	Среднее количество слоев в частицах сульфидного компонента
W-0/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -S	47	0,20	2,3
NiW-0,3-300/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -S	38	0,25	2,3
NiW-0,5-300/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -S	36	0,26	2,5
NiW-0,7-300/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -S	35	0,26	2,4

Относительные содержания никеля и вольфрама, полученные путем разложения на компоненты спектров РФЭС W 4f и Ni 2p приведены в таблице 14. С увеличением соотношения Ni/W наблюдается увеличение степени сульфидирования вольфрама. Относительное содержание Ni в форме NiWS фазы несколько снижется при переходе от катализаторов с соотношением Ni/W 0,3 и 0,5 к катализатору с соотношением Ni/W 0,7. Также при увеличении соотношения

Ni/W наблюдается значительное увеличение содержания Ni в форме сульфида никеля и снижение доли никеля в форме оксидных соединений.

Таблица 14. Результаты разложения по компонентам W 4f и Ni 2p РФЭС спектров.

Образец	Относительное содержание компонента, %				
	Wsulf	WO <sub>x</sub>	NiO	NiWS	NiS
W-0-300	48	52	-	-	-
NiW-0,3-300/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -S	51	49	27	61	12
NiW-0,5-300/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -S	51	49	28	61	11
NiW-0,7-300/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -S	53	47	24	58	18

#### 4.2.2 Результаты тестирования NiW-(x)-300/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов в реакциях ГДС ДБТ, ГДА хинолина и гидрирования нафталина

Катализаторы были протестированы в одновременном ГДС ДБТ, ГДА хинолина и гидрировании нафталина. Результаты испытаний представлены в таблице 15. При переходе от непромотированного катализатора W-0-300/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S к промотированному катализатору NiW-0,3-300/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S наблюдается весьма сильное увеличение каталитической активности в ГДС ДБТ, ГДА хинолина и гидрировании нафталина. Дальнейшее увеличение соотношения Ni/W в диапазоне с 0,3 до 0,7 также приводит к увеличению каталитической активности в реакциях ГДС ДБТ и деазотирования хинолина. Конверсия нафталина увеличивается при повышении соотношения Ni/W с 0,3 до 0,5, однако при дальнейшем увеличении содержания никеля в катализаторе остается постоянной.

Таблица 15. Результаты тестирования катализаторов в ГДС ДБТ, ГДА хинолина и гидрировании нафталина.

Катализатор	Конверсия ДБТ, %	Конверсия нафталина, %	Степень деазотирования, %
W-0/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -S	1,9	0,2	0,8
NiW-0,3-300/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -S	60,0	15,0	21,9
NiW-0,5-300/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -S	92,6	22,7	21,4
NiW-0,6-300/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -S	93,1	22,5	27,5
NiW-0,7-300/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -S	95,9	22,9	33,3

#### 4.2.3 Обсуждение влияния соотношения Ni/W на каталитические свойства NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов

Таким образом, при изменении соотношения Ni/W в диапазоне 0,3-0,7 морфология WS<sub>2</sub>-подобных частиц сохраняется. Поэтому увеличение активности связано с более высокой степенью промотирования сульфида вольфрама никелем. В диапазоне соотношений Ni/W от 0,3 до 0,7 увеличение содержания никеля в катализаторе приводит к увеличению активности в реакциях ГДС ДБТ и гидродеазотирования хинолина. Наблюдаемые закономерности достаточно хорошо согласуются с литературными данными [72,188]. Примечательно, что активность в гидрировании нафталина не изменяется при увеличении соотношения Ni/W, что может быть объяснено необходимостью смешанных промотированных и непромотированных центров для данной реакции.

#### 4.3 Каталитические свойства оптимизированного NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора в гидроочистке дизельного топлива с добавкой ЛГКК

Катализатор NiW-(0,7)-300/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S, показавший наибольшую активность в ГДС ДБТ, гидродеазотировании хинолина и гидрировании нафталина, был испытан в гидроочистке прямогонной дизельной фракции с добавкой 10% ЛГКК. Также в качестве образцов сравнения были испытаны NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор с аналогичным содержанием никеля и вольфрама, приготовленный по наиболее распространенной методике с использованием метавольфрамата аммония и нитрата никеля без хелатирующих агентов, и CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор, являющийся прототипом промышленного катализатора гидроочистки дизельных

фракций. Каталитические испытания показали, что катализатор NiW-(0,7)-300/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S значительно превосходит NiW-T/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S катализатор в гидрообессеривающей, деазотирующей активности и в гидрировании полиароматических соединений. В сравнении с CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S катализатором, катализатор NiW-(0,7)-300/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S показывает близкую гидрообессеривающую активность, однако обеспечивает более низкое содержание азота и полиароматических соединений в гидроочищенной дизельной фракции. При температуре 360°C катализатор NiW-(0,7)-300/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S обеспечивает получение дизельной фракций, по содержанию серы и полиароматических соединений требованиям к дизельному топливу экологического класса 5.

**Таблица 16. Результаты тестирования катализаторов в гидроочистке прямогонной дизельной фракции с добавкой 10% ЛГКК (Условия испытаний: давление 38 бар, объемная скорость подачи сырья – 2,0 ч<sup>-1</sup>, соотношение водород:сырье – 500 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>)**

Температура процесса	Содержание серы, мг/кг	Содержание азота, мг	Содержание полиароматических соединений, мас. %		
			МАУ	ДАУ	Т+АУ
Сырьё ПДФ+10% ЛГКК	3580	143	14,0	8,5	1,2
NiW-(0,7)-300/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -S					
340°C	30,1	7,5	20,8	1,8	0,21
360°C	8,2	5,3	19,2	2,3	0,35
NiW-TR/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -S (NiW катализатор сравнения, приготовленный без хелатирующих агентов)					
340°C	78,6	21,4	18,8	3,6	0,72
360°C	28,7	13,9	19,1	3,1	0,65
Прототип промышленного катализатора гидроочистки дизельного топлива (CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )					
340°C	32,4	12,2	21,7	2,7	0,2
360°C	11	8	20,5	3,2	0,34

#### Закключение по главе 4

Температура термообработки при приготовлении NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов гидроочистки является фактором, значительно влияющим на их структуру и активность. Показано, что увеличение температуры термообработки NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора, приготовленного с использованием лимонной кислоты в качестве хелатирующего агента, со 120°C до 300°C приводит к значительному увеличению активности катализатора в реакциях ГДС ДБТ, гидрировании нафталина и гидродеазотировании хинолина. Увеличение активности объясняется увеличением количества слоев в частицах сульфидного компонента при сохранении низкой длины сульфидных слоев и снижением содержания углерода, который может затруднять доступ к активным центрам. Термообработка при более высокой температуре (450°C) приводит к низкой активности катализатора за счет снижения степени сульфидирования вольфрама и никеля и снижения дисперсности сульфидного компонента. Оптимизированный NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор в гидроочистке дизельного топлива превосходит по активности в целевых реакциях гидроочистки Ni-W катализатор, приготовленный по традиционной методике, и обеспечивает более высокую степень деазотирования и гидрирования полиароматических соединений в сравнении с CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатором.

## Глава 5. Влияние температуры предварительной термообработки на свойства NiW/ASA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов гидрокрекинга ВГО

### 5.1 Выбор кислотного компонента для катализаторов гидрокрекинга ВГО

Катализаторы гидрокрекинга ВГО были синтезированы с использованием носителя, содержащего аморфный алюмосиликат в качестве кислотного компонента и оксид алюминия в качестве связующего. Для приготовления катализаторов был использован ААС с соотношением Si:Al 0,9. Ранее в работах, выполненных в Институте катализа СО РАН, было показано, что для NiMo/ASA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов гидрокрекинга максимальная селективность по отношению к выходу дизельного топлива в гидрокрекинге ВГО достигается при использовании ААС с соотношением Si:Al 0,6-0,9. Из данных рентгенофазового анализа следует, что порошок аморфного алюмосиликата является рентгеноаморфным. Дифрактограмма аморфного алюмосиликата (рис.29) не содержит узких пиков, относящихся к кристаллическим фазам. Массовое соотношение ААС:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 50:50 было выбрано так, чтобы обеспечить хорошую формуемость гранул носителя.

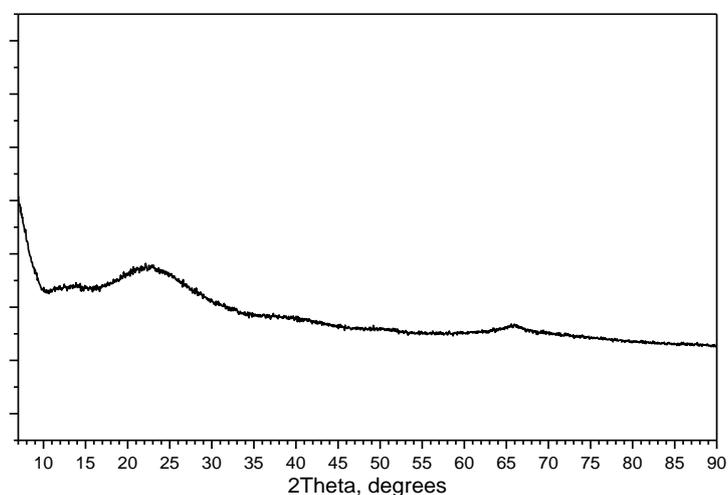


Рис.29. Дифрактограмма порошка ААС, используемого для приготовления носителя

### 5.2 Текстульные характеристики носителя и катализаторов

Изотермы адсорбции-десорбции азота для носителя и катализаторов гидрокрекинга в оксидной и сульфидной форме приведены на рисунке 30. Согласно общепринятым классификациям изотермы адсорбции-десорбции

носителя и катализаторов относятся к IV типу и не содержат плато при высоких соотношениях  $P/P_0$ . Следовательно, эти изотермы относятся к псевдо-второму типу, который иногда обозначают, как тип II-IV. Петля гистерезиса относится к типу H3 по классификации IUPAC. Обычно петля гистерезиса возникает вследствие капиллярной конденсации и связана с вытеснением воздуха из пор носителя при адсорбции азота. Тип петли гистерезиса H3 характерен для нежестких агрегатов типа глин. Кроме того, считается, что в таких образцах нет полного заполнения присутствующих макропор адсорбатом, что подтверждается отсутствием плато при высоких значениях  $P/P_0$ . Таким образом, можно утверждать, что в данных носителях присутствуют макропоры. Ступенька на петле гистерезиса в области низких давлений указывает на присутствие мелких мезопор во всех носителях. При этом, чем больше ступенька, тем больше количество таких мезопор в образце.

Текстурные характеристики носителя и катализаторов в оксидной и сульфидной форме приведены в таблице 17. При нанесении металлов на поверхность носителя происходит закономерное снижение удельной площади поверхности и удельного объема пор. Для образца NiW-120/ААС- $Al_2O_3$ , подвергнутого сушке при  $120^\circ C$ , наблюдается увеличение среднего диаметра пор в сравнении с носителем, что обусловлено заполнением либо блокировкой пор с размером 35-50 Å. Термообработка при  $300^\circ C$  приводит к весьма значительному росту удельной площади поверхности катализатора и увеличению удельного объема пор, что связано главным образом с разблокировкой указанных пор. Для NiW-550/ААС- $Al_2O_3$  катализатора наблюдается более высокий удельный объем пор в сравнении с NiW-300/ААС- $Al_2O_3$ . В то же время для данных катализаторов удельные площади поверхности близки, что обусловлено тем что при переходе от температуры термообработки  $300^\circ C$  к температуре  $550^\circ C$  происходит увеличение содержания в катализаторе пор с размером 50-150Å, которые вносят меньший вклад в величину удельной поверхности в сравнении с порами 35-50 Å.

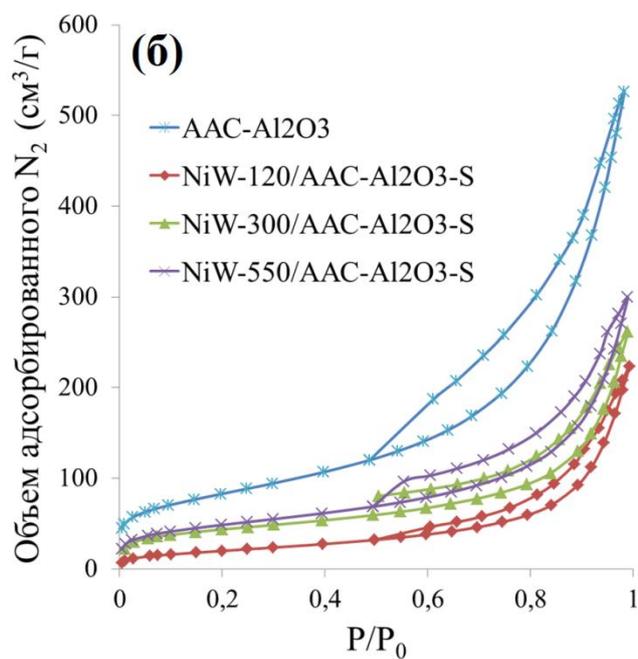
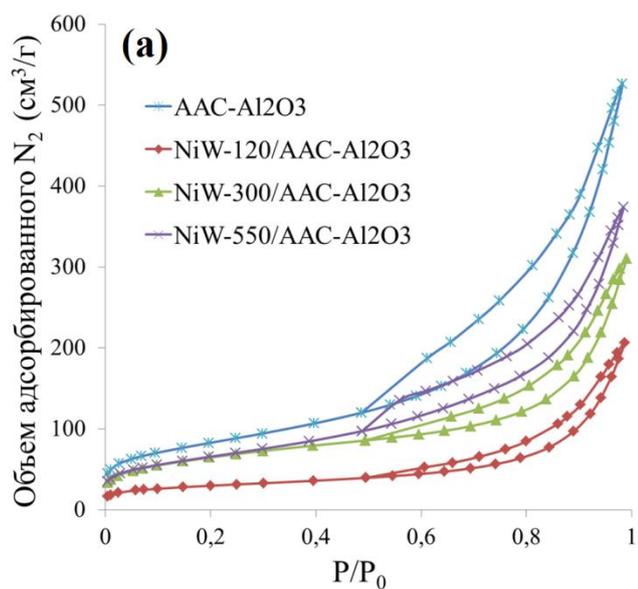


Рис. 30. Изотермы адсорбции-десорбции NiW/ASA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов в оксидной форме (а) и в сульфидной форме, выгруженных после проведения испытаний в гидрокрекинге ВГО (б)

Таблица 17. Текстульные характеристики NiW/ASA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов в оксидной форме и в сульфидной форме

Образец	Удельная площадь поверхности (БЭТ) а (ВЕТ), м <sup>2</sup> /г	Удельный объем пор, см <sup>3</sup> /г	Средний диаметр пор, Å
Носитель	298	0.81	109
Катализаторы в оксидной форме			
NiW-120/ААС-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	106	0,32	120
NiW-300/ААС-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	235	0,48	81
NiW-550/ААС-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	237	0,58	97
Катализаторы в сульфидной форме (выгруженные после испытаний в гидрокрекинге ВГО)			
NiW-120/ААС-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -S	75	0,35	135
NiW-300/ААС-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -S	156	0.40	103
NiW-550/ААС-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -S	175	0.46	106

### 5.3 Элементный CHNS анализ катализаторов

В таблице 18 представлено содержание углерода в катализаторах в оксидной форме и в сульфидированных образцах, выгруженных после каталитических испытаний в гидрокрекинге ВГО. По данным элементного анализа в катализаторах в оксидной форме с увеличением температуры термообработки происходит закономерное снижение содержания углерода, что связано с разрушением цитратных лигандов. Катализаторы в сульфидированной форме также содержат углерод, его содержание также несколько снижается с увеличением температуры предварительной термообработки. Наибольшее содержание серы среди сульфидированных катализаторов отмечено для образца NiW-300/ААС-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S, что указывает на более высокую степень сульфидирования этого катализатора в сравнении с образцами, термообработанными при 120 и 550°C. Наименьшее содержание серы обнаружено для катализатора, подвергнутого предварительной термообработке при 550°C, что связано с тем, что при этой температуре разрушаются цитратные лиганды, выполняющие экранирующую функцию и

происходит взаимодействие вольфрама и никеля с носителем, что приводит к снижению степени сульфидирования.

Таблица 18. Результаты CHNS-анализа

	<b>C, мас.%</b>	<b>H, мас.%</b>	<b>N, мас.%</b>	<b>S, мас.%</b>
NiW-120/AAC-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,46±0,19	1,68±0,14	0,74±0,03	0,31±0,13
NiW-300/AAC-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,16±0,19	1,71±0,14	0,61±0,06	0,23±0,05
NiW-550/AAC-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	1,12±0,11	-	0,20±0,01
NiW-120/AAC-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -S	5,39±0,06	1,83±0,11	0,33±0,02	5,30±0,08
NiW-300/AAC-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -S	5,25±0,11	1,87±0,14	0,36±0,02	5,94±0,04
NiW-550/AAC-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -S	4,99±0,18	1,77±0,10	0,28±0,03	4,82±0,15

#### 5.4 Температурно-программируемая десорбция аммиака

Профили ТПД NH<sub>3</sub> носителя и сульфидированных образцов катализаторов гидрокрекинга, выгруженных после испытаний в гидрокрекинге ВГО, представлены на рис.31. Количество десорбированного аммиака в температурных диапазонах 100-225, 225-350 и 350-500°C приведено в таблице 19. В диапазоне температур 100-350°C количество десорбированного аммиака с образцов катализаторов выше, чем с носителя, что, по-видимому, связано с адсорбцией аммиака на частицах сульфидного компонента катализаторов. В диапазоне 100-225°C наблюдается заметная разница в количестве десорбированного NH<sub>3</sub> между образцом NiW-550/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S и двумя образцами NiW-120/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S и NiW-300/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S, что может быть связано с отличиями в морфологии сульфидного компонента. Десорбция аммиака в диапазоне 350-500°C отнесена к наличию сильных кислотных центров. Из сравнения профиля ТПД NH<sub>3</sub> носителя и катализаторов можно сделать вывод, что при нанесении предшественников активного компонента и термообработке в интервале 120-550°C с последующим сульфидированием количество сильных кислотных центров сохраняется.

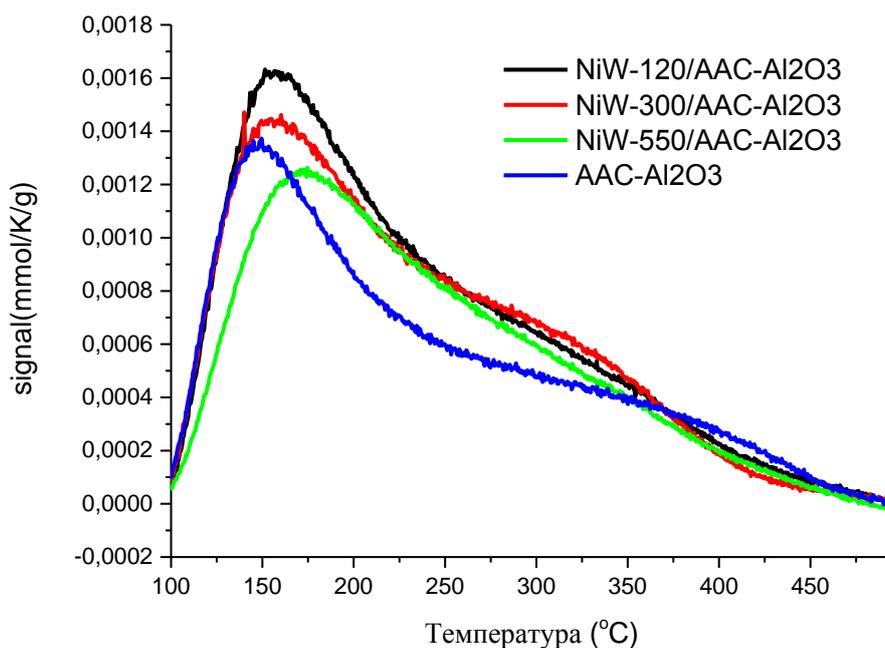


Рисунок 31. Профили ТПД  $\text{NH}_3$  катализаторов, выгруженных после испытаний в гидрокрекинге ВГО

Таблица 19. Данные, полученные из  $\text{NH}_3$  ТПД носителя и выгруженных сульфидированных образцов катализаторов.

Образец	Количество десорбированного $\text{NH}_3$ , мкмоль/г			
	100-225°C	225-350°C	350-500°C	Всего
AAC- $\text{Al}_2\text{O}_3$	119	65	28	212
NiW-120/AAC- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -S	146	87	26	260
NiW-300/AAC- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -S	136	89	24	249
NiW-550/AAC- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -S	114	82	23	217

#### 5.4 ПЭМ NiW/ASA- $\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в сульфидной форме

Катализаторы NiW/ASA- $\text{Al}_2\text{O}_3$  в сульфидной форме, выгруженные из реактора гидрокрекинга после завершения каталитических испытаний были изучены с использованием просвечивающей электронной микроскопии. Микрофотографии ПЭМ представлены на рисунке 32, рассчитанные из снимков ПЭМ параметры сульфидного компонента – в таблице 20. Для катализаторов NiW-120/AAC- $\text{Al}_2\text{O}_3$  и NiW-300/AAC- $\text{Al}_2\text{O}_3$  характерно относительно равномерное

распределение сульфидного компонента, средняя длина и количество слоев в частицах сульфидного компонента  $WS_2$ -подобных сульфидных частиц в этих катализаторах близки и составляют около 4 нм и 1,1-1,2 соответственно. В то же время для катализатора, термообработанного при  $550^\circ\text{C}$  на снимках ПЭМ встречаются грубодисперсные слоистые сульфидные частицы с большой длиной сульфидных слоев и большим количеством слоев в частицах сульфидного компонента. Также для катализатора NiW-550/ААС- $Al_2O_3$  наблюдается увеличение средней длины и количества слоев в частицах сульфидного компонента в сравнении с образцами NiW-120/ААС- $Al_2O_3$  и NiW-300/ААС- $Al_2O_3$ . Таким образом, прокалка катализатора в оксидной форме при  $550^\circ\text{C}$  приводит к ухудшению морфологии сульфидного компонента в катализаторе после сульфидирования.

Таблица 20 – Характеристики сульфидного компонента NiW/АСА- $Al_2O_3$  катализаторов гидрокрекинга ВГО из данных ПЭМ

	Средняя длина сульфидных слоев, Å	$f_w$	Среднее количество слоев в частицах сульфидного компонента
NiW-120/АСА- $Al_2O_3$ - S	39	0,25	1,1
NiW-300/АСА- $Al_2O_3$ - S	42	0,23	1,2
NiW-550/АСА- $Al_2O_3$ - S	49	0,19	1,4

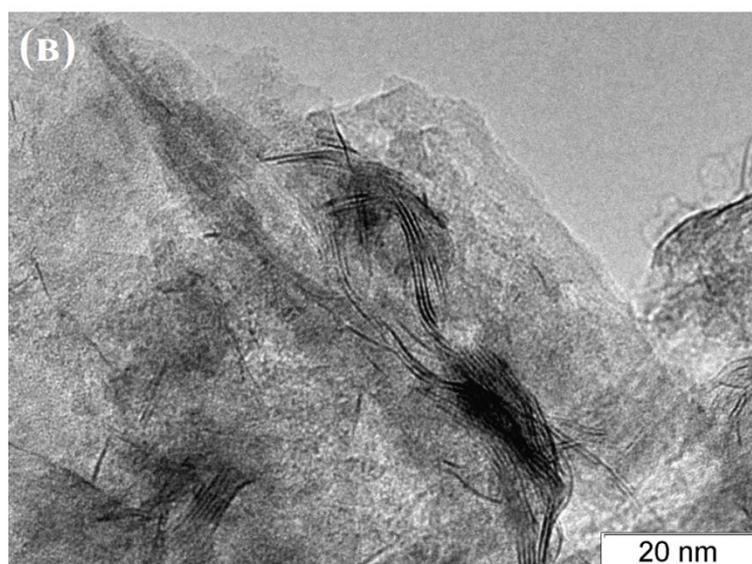
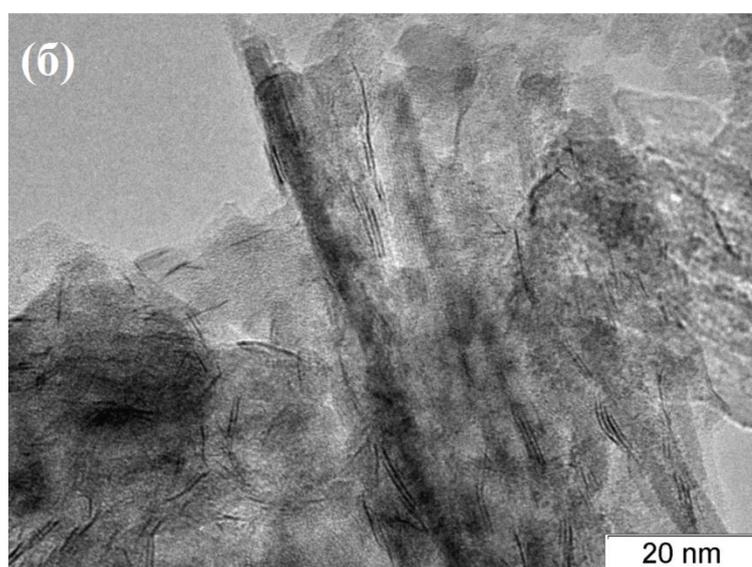
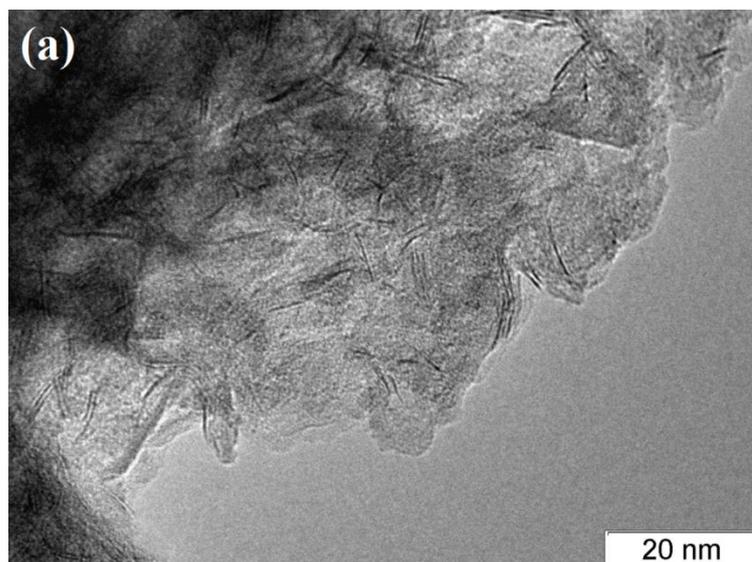


Рисунок 32. Микрофотографии ПЭМ сульфидированных катализаторов NiW-120/ASA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а), NiW-300/ASA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (б), NiW-550/ASA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (в)

## 5.5 Результаты каталитических испытаний NiW/ASA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в гидрокрекинге ВГО

### 5.5.1 Выход продуктов гидрокрекинга ВГО

Продукты гидрокрекинга ВГО разделялись на газ C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, бензиновую фракцию (нк-180°C), дизельную фракцию (180-360°C) и непревращенный остаток (360°C-кк). Выходы продуктов гидрокрекинга ВГО для NiW/ASA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов и для NiMo/ASA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора сравнения приведены в таблице 21. С увеличением температуры проведения процесса гидрокрекинга ВГО наблюдается закономерное увеличение выхода газообразных продуктов и снижается выход непревращенного остатка, также при этом наблюдается увеличение выхода бензиновой и дизельной фракции. Выходы продуктов на всех испытанных NiW катализаторах весьма близки, однако, для катализатора NiW-300/ASA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> можно отметить несколько более высокую конверсию ВГО и более высокий выход дизельной фракции в сравнении с катализаторами NiW-120/ASA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiW-550/ASA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Разница в конверсии и выходе дизельной фракции составляет 0,5-2 мас.%, что близко к погрешности определения данных величин, которая составляет 2-3 относительных процента. В сравнении с NiW катализаторами, для NiMo катализатора сравнения наблюдается заметно более низкая конверсия ВГО и выходы бензиновой дизельной фракции. Таким образом, при использовании композиции NiW в качестве гидрирующего компонента NiM/ASA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов гидрокрекинга ВГО достигается более высокий выход целевых продуктов в сравнении с NiMo катализатором.

**Таблица 21 – Результаты испытаний в гидрокрекинге ВГО NiW/ASA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, подвергнутых предварительной термообработке при различной температуре (условия: объемная скорость подачи сырья – 0.71 ч<sup>-1</sup>, отношение H<sub>2</sub>/сырье – 1200 нл/л, давление – 16.0 МПа.)**

Образец	Конверсия ВГО X <sub>ВГО</sub> , %	Выход продуктов гидрокрекинга ВГО, мас. %			
		C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	Бензиновая фракция нк-180°C	Дизельная фракция 180-360°C	Непревращенный остаток ГК 360°C-кк
Температура процесса 400°C					
<b>NiW-120/ASA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	26,4	1,1	4,4	20,9	73,6
<b>NiW-300/ASA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	27,1	1,1	4,3	21,7	72,9
<b>NiW-550/ASA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	26,1	0,9	4,6	20,6	73,9
<b>NiMo/ASA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	24,0	0,8	3,3	19,0	76
Температура процесса 410°C					
<b>NiW-120/ASA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	42,7	2,4	8,8	31,5	57,3
<b>NiW-300/ASA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	42,8	2,4	8,2	32,2	57,2
<b>NiW-550/ASA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	42,5	2,8	8,4	31,3	57,5
<b>NiMo/ASA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	38,1	2,2	6,8	28,9	61,9
Температура процесса 420°C					
<b>NiW-120/ASA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	62,2	4,1	14,6	43,5	37,8
<b>NiW-300/ASA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	62,8	4,2	13,8	44,8	37,2
<b>NiW-550/ASA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	61,9	4,5	14,6	42,8	38,1
<b>NiMo/ASA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	56,7	3,3	12,1	41,3	43,3

### **5.5.2 Содержание серы и азота в продукте гидрокрекинга ВГО**

Содержание серы и азота в продукте гидрокрекинга ВГО приведено в таблице 22. Содержание серы и азота в исходном ВГО составляло 8500 и 1900 мг/кг соответственно. Все испытанные катализаторы обеспечивают высокую степень гидрообессеривания и гидродеазотирования. С увеличением температуры проведения процесса гидрокрекинга наблюдается увеличение содержания серы в продукте гидрокрекинга, что особенно заметно при переходе от температуры 410°C к температуре 420°C. По-видимому, при низких содержаниях серы в продукте гидрокрекинга существенный вклад в содержание серы начинают вносить продукты рекомбинация сероводорода и непредельных углеводородов, содержание которых увеличивается с увеличением температуры проведения процесса гидрокрекинга. Примечательно, что содержание азота в продукте гидрокрекинга снижается с увеличением температуры проведения процесса, поскольку аммиак не подвержен рекомбинации с непредельными углеводородами. Таким образом, по-видимому, наиболее корректно проводить сравнение гидрообессеривающей активности катализаторов при минимальной температуре проведения процесса гидрокрекинга, используемой в данной работе, которая составляет 400°C. Наименьшее содержание серы и азота в продукте гидрокрекинга ВГО среди NiW катализаторов обеспечивает катализатор NiW-120/ASA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. С увеличением температуры предварительной термообработки NiW катализаторов наблюдается увеличение содержания серы и азота в продукте гидрокрекинга. Полученные данные согласуются с данными ПЭМ, в соответствии с которыми дисперсность активного компонента в NiW-550/ASA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S катализаторе ниже, чем в катализаторах NiW-120/ASA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S и NiW-300/ASA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S, что приводит к тому, что катализатор NiW-550/ASA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S среди протестированных NiW катализаторов показывает наименьшую гидрообессеривающую и гидродеазотирующую активность. NiMo катализатор сравнения показывает более высокую гидрообессеривающую активность в сравнении с NiW катализаторами, подвергнутыми предварительной термообработке при 300 и 550°C, однако уступает в гидрообессеривающей активности катализатору NiW-120/ASA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S. При этом в гидродеазотировании как NiW-120/ASA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S, так и NiW-300/ASA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S катализаторы показывают более высокую активность в сравнении с NiMo

катализатором. Содержание серы в дизельной фракции продукта гидрокрекинга на катализаторах NiW-120/ASA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S и NiW-300/ASA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S при температурах проведения процесса гидрокрекинга 410 и 420°C не превышает 10 мг/кг, таким образом по содержанию серы получаемая дизельная фракция соответствует требованиям к дизельному топливу экологического класса 5.

Таблица 22 – Содержание серы и азота в продукте гидрокрекинга ВГО

Образец	Содержание серы в продукте гидрокрекинга и в дизельной фракции продукта гидрокрекинга (в скобках), мг/кг	Содержание азота в продукте гидрокрекинга, мг/кг
Температура процесса 400°C		
NiW-120/ASA-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -S	16 (11)	8,1
NiW-300/ASA-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -S	30 (13)	23
NiW-550/ASA-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -S	54 (19)	59
NiMo/ASA-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31(14)	29
Температура процесса 410°C		
NiW-120/ASA-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -S	20 (5)	4,4
NiW-300/ASA-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -S	28 (9)	6,3
NiW-550/ASA-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -S	35 (11)	17,5
NiMo/ASA-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22 (11)	9
Температура процесса 420°C		
NiW-120/ASA-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -S	41 (6)	4,2
NiW-300/ASA-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -S	45 (7)	3,7
NiW-550/ASA-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -S	43 (10)	5,2
NiMo/ASA-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36 (6)	5,0

### ***5.5.3 Содержание ароматических и полиароматических углеводородов в дизельной фракции продукта гидрокрекинга ВГО***

Содержание ароматических и полиароматических углеводородов в дизельной фракции продукта гидрокрекинга приведено в таблице 23. В дизельной фракции, полученной с использованием NiW/ASA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов

гидрокрекинга ВГО, суммарное содержание ароматических углеводородов и содержание полиароматических углеводородов значительно ниже, чем в дизельной фракции, полученной с использованием NiMo/ASA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора сравнения. Таким образом, NiW/ASA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы гидрокрекинга ВГО показывают более высокую активность в реакциях гидрирования ароматических и полиароматических соединений в сравнении с NiMo/ASA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатором. Среди NiW катализаторов при температуре проведения процесса гидрокрекинга 400°C наименьшее суммарное содержание ароматических углеводородов в дизельной фракции обеспечивается при использовании катализатора NiW-300/ASA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При этом при температурах проведения процесса 410°C и 420°C содержание моно- и полиароматических углеводородов, а также суммарное содержание ароматических углеводородов в дизельной фракции продукта гидрокрекинга, получаемого на катализаторах NiW-120/ASA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiW-300/ASA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На всех протестированных NiW/ASA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах содержание полиароматических соединений в дизельной фракции соответствует требованиям к дизельному топливу экологического класса 5.

**Таблица 23 – Содержание ароматических и полиароматических углеводородов в среднестиллятной фракции продукта гидрокрекинга ВГО**

Образец	Содержание ароматических УВ, мас.%			
	МАУ	ДАУ	Г <sup>+</sup> АУ	Суммарное содержание ароматических углеводородов
Температура процесса 400°C				
NiW-120/ASA-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,1	0,8	0,1	14,0
NiW-300/ASA-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,5	1	0,2	12,7
NiW-550/ASA-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13	1	0,2	14,1
NiMo/ASA-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18	1,5	0,3	19,8
Температура процесса 410°C				
NiW-120/ASA-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,8	0,5	0,1	9,3
NiW-300/ASA-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,9	0,7	0,1	9,7
NiW-550/ASA-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,2	0,9	0,2	11,3
NiMo/ASA-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,4	1,1	0,2	16,7
Температура процесса 420°C				
NiW-120/ASA-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,8	0,9	0,4	10,0
NiW-300/ASA-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,8	0,9	0,5	10,3
NiW-550/ASA-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,8	1	0,3	11,1
NiMo/ASA-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	1,2	0,2	16,4

## 5.6 Обсуждение связи между морфологией NiW/ААС-Аl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов и каталитическими характеристиками в гидрокрекинге ВГО

Катализаторы гидрокрекинга бифункциональны, их каталитические свойства связаны как с гидрирующей функцией катализатора, которую выполняет NiW сульфидный компонент, так и с кислотной функцией, которую выполняет аморфный алюмосиликат. В «оптимальном» катализаторе гидрокрекинга, обеспечивающем максимальную селективность по отношению к средним дистиллятам, гидрирующая функция катализатора должна быть максимально эффективной. В этом случае конверсия углеводородного сырья определяется концентрацией и силой кислотных центров. Гидрирующая функция может подавлять образование кокса и выполнять дезотирующую функцию, таким образом, препятствуя дезактивации кислотной функции углеродистыми отложениями и азотсодержащими соединениями соответственно.

Таким образом, для объяснения влияния температуры предварительной термообработки NiW/ААС-Аl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов на их каталитические свойства в гидрокрекинге ВГО необходимо рассмотреть несколько факторов:

- Содержание кислотных центров
- Активность сульфидного компонента в удалении серо- и азот-содержащих соединений
- Активность сульфидного компонента в гидрировании ароматических соединений

В соответствии с данными NH<sub>3</sub>-ТПД содержание сильных кислотных центров (температура десорбции аммиака 350-500°С) в сульфидированных NiW/ААС-Аl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах с различной температурой предварительной термообработки, существенно не различается. Таким образом, различия в выходе продуктов гидрокрекинга ВГО и их характеристиках, могут быть обусловлены различиями в морфологии активного сульфидного компонента катализаторов.

Анализ продуктов гидрокрекинга ВГО, полученных с использованием NiW/ААС-Аl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов, подвергнутых предварительной термообработке при разной температуре, показал, что содержание серы и азота в продуктах

гидрокрекинга ВГО существенно отличается. В то же время все испытанные NiW/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы обеспечивают высокую степень гидрообессеривания и гидродеазотирования. Можно предположить, что гидродеазотирующая активность сульфидного компонента достаточна, чтобы предотвратить дезактивацию кислотных центров азотсодержащими соединениями. В сравнении с катализатором NiW-550/ASA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S катализатор сравнения NiMo/ASA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S обеспечивает более низкое содержание серы и азота в продукте гидрокрекинга, при этом конверсия ВГО и выход дизельной фракции на NiMo катализаторе существенно ниже. Таким образом, по-видимому, что различие в гидрообессеривающей и гидродеазотирующей функции NiM/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов в рассматриваемом случае не являются фактором, определяющим конверсию ВГО и выход продуктов гидрокрекинга.

При гидрокрекинге полиароматических соединений необходимой стадией является гидрирование ароматических циклов, которое создает возможность для разрыва связей углерод-углерод и расщепления молекулы углеводорода. Активность в гидрировании ароматических соединений NiW/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S катализаторов значительно превышает активность NiMo/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S катализатора сравнения, что, по-видимому, является причиной более высокой конверсии ВГО и более высокого выхода дизельной фракции на NiW/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S катализаторах в сравнении с NiMo катализатором сравнения. Для NiW/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S наблюдается близкая активность в гидрировании, однако для NiW-300/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S отмечено несколько более низкое суммарное содержание ароматических соединений (при температуре процесса гидрокрекинга ВГО 400°C) и несколько более высокая конверсия ВГО и выход дизельного топлива.

### **Заключение по главе 5**

Показано, что при приготовлении нанесении NiW/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов при нанесении предшественников активного компонента и термообработке в интервале 120-550°C с последующим сульфидированием количество сильных кислотных центров сохраняется. Установлена связь между гидрирующей активностью катализаторов, конверсией ВГО и выходом дизельной фракции. Прокалка катализатора при 550°C приводит к образованию низкодисперсных частиц сульфидного компонента в сульфидированном катализаторе. Наименьшее

содержание серы и азота в продуктах гидрокрекинга обеспечивает катализатор NiW-120/ASA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Данный катализатор обеспечивает более низкое содержание полиароматических соединений и выход дизельной фракции в сравнении с NiMo/ASA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатором. Установлено, что NiW/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы обеспечивают более высокую конверсию вакуумного газойля и выход дизельной фракции в сравнении с NiMo/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что связано с более высокой активностью NiW катализаторов в гидрировании ароматических соединений. Наибольшую конверсию вакуумного газойля и выход дизельной фракции показывает NiW/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор, подвергнутый предварительной термообработке при 300°C.

## ВЫВОДЫ

1. Разработан новый способ приготовления нанесенных Ni-W катализаторов гидроочистки дизельного топлива и гидрокрекинга вакуумного газойля, основанный на использовании комплексных соединений вольфрама, содержащих цитратные лиганды. На получаемом NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе гидроочистки заданное остаточное содержание серы в продуктах гидроочистки достигается при температуре процесса на 15-20°C ниже, чем на NiW катализаторе, приготовленном по традиционной методике. Получаемый NiW/ААС-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор гидрокрекинга вакуумного газойля обеспечивает выход целевой дизельной фракции на 2,7-3,5% выше, чем NiMo/ААС-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> аналог.

2. Разработан способ приготовления пропиточных растворов для приготовления катализаторов гидропереработки с использованием в качестве исходных реагентов паравольфрамата аммония, гидроксида никеля (II) и лимонной кислоты. Разработанный способ пригоден для использования в промышленном производстве нанесенных Ni-W катализаторов гидропереработки.

3. Изучено состояния вольфрама и никеля в пропиточном растворе. Показано, что вольфрам в пропиточном растворе присутствует в форме комплексных анионных соединений с цитратными лигандами [W<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(Cit)<sub>2</sub>]<sup>6-</sup>, никель - в форме аквагидратированных ионов [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>, которые выступают в качестве противоионов к анионным комплексам вольфрама.

4. Изучено влияние температуры термообработки на морфологию активного компонента и каталитические свойства NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов. Установлено, что увеличение температуры предварительной термообработки приводит к увеличению количества слоев в частицах сульфидного компонента, минимальная длина сульфидных слоев наблюдается для катализатора, подвергнутого термообработке при 220°C. Термообработка при 300°C позволяет получить NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор, имеющий наибольшую активность в реакциях гидрообессеривания ДБТ, деазотирования хинолина и гидрирования нафталина, активный компонент которого имеет среднюю длину сульфидных слоев - 36 Å, среднее число слоев в сульфидных частицах - 2,5. В сравнении с катализаторами, термообработанными при 120 и 220°C, более высокая активность данного катализатора объяснена

увеличением среднего числа слоев в сульфидных пакетах при сохранении относительно небольшого размера отдельных сульфидных слоев.

5. Установлено, что при нанесении предшественников активного компонента на AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> носитель и термообработке в интервале 120-550°C с последующим сульфидированием количество сильных кислотных центров сохраняется. При этом температура предварительной термообработки определяет морфологию активного сульфидного компонента NiW/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов, максимальная дисперсность сульфидного компонента достигается при температурах предварительной термообработки 120 и 300°C (средняя длина сульфидных слоев – 39-42 Å, среднее число слоев в сульфидных частицах – 1,1-1,2).

6. Предварительная термообработка при 120°C приводит к получению NiW/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора с наибольшей активностью в гидрообессеривании и гидродеазотировании, в то время как термообработка при 300°C приводит к наибольшей активности в гидрировании ароматических соединений и наибольшему выходу дизельной фракции в гидрокрекинге вакуумного газойля.

## **Благодарности**

Автор работы выражает искреннюю благодарность научному руководителю к.х.н. Климову Олегу Владимировичу и заведующему лабораторией Носкову Александру Степановичу за помощь в работе над диссертацией и неоценимую поддержку;

Корякиной Галине Ивановне за приготовление носителей, использованных для синтеза катализаторов в настоящей работе;

к.х.н. Чесалову Юрию Александровичу за исследование образцов методами инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния; к.х.н. Просвирина Игорю Петровичу за исследование образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией; к.ф.-м.н. Лариной Татьяне Викторовне за исследование образцов методом спектроскопии ультрафиолетовой и видимой области спектров; к.х.н. Герасимову Евгению Юрьевичу за исследование образцов методом просвечивающей электронной микроскопией высокого разрешения; к.х.н. Яшник Светлане Анатольевне за проведение  $H_2$ -ТПВ измерений; Литвак Галине Сергеевне за проведение термического анализа; Ефименко Татьяне Яковлевне за адсорбционные исследования текстуры образцов;

Сотрудникам лаборатории нестационарных каталитических методов очистки газов и коллективу группы испытаний катализаторов за помощь в тестировании катализаторов в гидрокрекинге вакуумного газойля.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение о предоставлении субсидии №14.610.21.0008, уникальный идентификатор соглашения RFMEFI61015X0008, название соглашения «Создание технологии производства импортозамещающих катализаторов глубокой гидропереработки вакуумного газойля»).

## Список литературы

1. Левинбук М.И., Бородачева А.В., Сизова Е.В. Некоторые Стратегические Приоритеты Российского Нефтегазового Комплекса // Нефтехимия. - 2007. - V. 47. - № 4. - P. 252–268.
2. Адушев М. Н. Современные проблемы нефтеперерабатывающей промышленности России // Вестник ПГУ. Серия: Экономика. - 2015. - №1 - (24).
3. Технический регламент Таможенного союза “О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту” (ТР ТС - 013 - 2011).
4. Depauw G.A., Froment G.F. Molecular analysis of the sulphur components in a light cycle oil of a catalytic cracking unit by gas chromatography with mass spectrometric and atomic emission detection // J. Chromatogr. A. - 1997. - V. 761. - № 1. - P. 231–247.
5. Ancheyta-Juárez J., Aguilar-Rodríguez E., Salazar-Sotelo D., Betancourt-Rivera G., Leiva-Nuncio M. Hydrotreating of straight run gas oil–light cycle oil blends // Appl. Catal. Gen. - 1999. - V. 180. - № 1. - P. 195–205.
6. Обзор рынка катализаторов нефтепереработки в России (3 издание) / ООО «Исследовательская группа «ИНФОМАЙН», - 2016. - 190 с.
7. Sharafutdinov I., Stratiev D., Shishkova I., Dinkov R., Petkov P. Industrial investigation on feasibility to raise near zero sulfur diesel production by increasing fluid catalytic cracking light cycle oil production // Fuel Process. Technol. - 2012. - V. 104. - P. 211–218.
8. Калинин А. А. Возможные направления совершенствования переработки нефти в России // Проблемы прогнозирования. - 2008. - №1.
9. Sinnott R.K. Chemical Engineering Design: SI edition. Elsevier, - 2009. - 1279 p.
10. Капустин В.М., Гуреев А.А. Технология переработки нефти. Часть 2. Деструктивные процессы. — М.: КолосС, 2007. — 334 с.
11. Toulhoat H., Raybaud P. Catalysis by Transition Metal Sulphides: From Molecular Theory to Industrial Application. Editions Technip, - 2013. - 787 p.
12. Egorova M., Prins R. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts // J. Catal. - 2004. - V. 225. - № 2. - P. 417–427.
13. Li X., Wang A., Egorova M., Prins R. Kinetics of the HDS of 4,6-dimethyldibenzothiophene and its hydrogenated intermediates over sulfided Mo and NiMo on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // J. Catal. - 2007. - V. 250. - № 2. - P. 283–293.
14. Landau M.V., Berger D., Herskowitz M. Hydrodesulfurization of Methyl-Substituted Dibenzothiophenes: Fundamental Study of Routes to Deep Desulfurization // J. Catal. - 1996. - V. 159. - № 1. - P. 236–245.
15. Kabe T., Ishihara A., Zhang Q. Deep desulfurization of light oil. Part 2: hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene // Appl. Catal. Gen. - 1993. - V. 97. - № 1. - P. L1–L9.

16. Kabe T., Ishihara A., Tajima H. Hydrodesulfurization of sulfur-containing polyaromatic compounds in light oil // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 1992. - V. 31. - № 6. - P. 1577–1580.
17. Bej S.K., Maity S.K., Turaga U.T. Search for an Efficient 4,6-DMDBT Hydrodesulfurization Catalyst: A Review of Recent Studies // *Energy Fuels.* - 2004. - V. 18. - № 5. - P. 1227–1237.
18. Kwak C. et al. Hydrodesulfurization of DBT, 4-MDBT, and 4,6-DMDBT on fluorinated CoMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts // *Appl. Catal. Gen.* - 2000. - V. 200. - № 1–2. - P. 233–242.
19. Esquivel G.M., Ramírez J., Gutiérrez-Alejandre A. HDS of 4,6-DMDBT over NiW/Al-SBA15 catalysts // *Catal. Today.* - 2009. - V. 148. - № 1. - P. 36–41.
20. Nagai M., Masunaga T. Hydrodenitrogenation of a mixture of basic and non-basic polynuclear aromatic nitrogen compounds // *Fuel.* - 1988. - V. 67. - № 6. - P. 771–774.
21. Sarbak Z. Hydrodenitrogenation activity of sulfided catalysts // *React. Kinet. Catal. Lett.* - 1986. - V. 32. - № 2. - P. 435–441.
22. Yang H. et al. Inhibition of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of substituted dibenzothiophenes in light cycle oil // *Fuel Process. Technol.* - 2004. - V. 85. - № 12. - P. 1415–1429.
23. Farag H. et al. Kinetic Analyses and Inhibition by Naphthalene and H<sub>2</sub>S in Hydrodesulfurization of 4,6-Dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT) over CoMo-Based Carbon Catalyst // *Energy Fuels.* - 1999. - V. 13. - № 2. - P. 449–453.
24. Romero C.M.C., Thybaut J.W., Marin G.B. Naphthalene hydrogenation over a NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: Experimental study and kinetic modelling // *Catal. Today.* - 2008. - V. 130. - № 1. - P. 231–242.
25. Beltramone A.R. et al. Simultaneous Hydrogenation of Multiring Aromatic Compounds over NiMo Catalyst // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 2008. - V. 47. - № 19. - P. 7161–7166.
26. Stanislaus A., Marafi A., Rana M.S. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production // *Catal. Today.* - 2010. - V. 153. - № 1–2. - P. 1–68.
27. Ancheyta J., Speight J.G. *Hydroprocessing of Heavy Oils and Residua.* CRC Press, - 2007. - 366 p.
28. Ancheyta J., Rana M.S., Furimsky E. Hydroprocessing of heavy petroleum feeds: Tutorial // *Catal. Today.* - 2005. - V. 109. - № 1–4. - P. 3–15.
29. Sau M. et al. Effects of organic nitrogen compounds on hydrotreating and hydrocracking reactions // *Catal. Today.* - 2005. - V. 109. - № 1. - P. 112–119.
30. Miki Y., Sugimoto Y. Hydrocracking of polycyclic aromatic compounds. 1. Methylnaphthalenes // *Fuel Process. Technol.* - 1995. - V. 43. - № 2. - P. 137–146.
31. Nomura M. et al. Hydrocracking of polycyclic aromatic compounds using zeolite catalysts: Explanation of product distribution based on a computer aided molecular design study on the interaction of zeolite and substrates // *Catal. Today.* - 1996. - V. 29. - № 1. - P. 235–240.

32. Corma A. et al. Hydrocracking of Vacuum Gasoil on the Novel Mesoporous MCM-41 Aluminosilicate Catalyst // *J. Catal.* - 1995. - V. 153. - № 1. - P. 25–31.
33. Ali M.A., Tatsumi T., Masuda T. Development of heavy oil hydrocracking catalysts using amorphous silica-alumina and zeolites as catalyst supports // *Appl. Catal. Gen.* - 2002. - V. 233. - № 1. - P. 77–90.
34. Alsobaai A.M., Zakaria R., Hameed B.H. Gas oil hydrocracking on NiW/USY catalyst: Effect of tungsten and nickel loading // *Chem. Eng. J.* - 2007. - V. 132. - № 1. - P. 77–83.
35. Cui Q. et al. Role of the Zeolite Crystallite Size on Hydrocracking of Vacuum Gas Oil over NiW/Y-ASA Catalysts // *Energy Fuels.* - 2012. - V. 26. - № 8. - P. 4664–4670.
36. Gutiérrez-Alejandre A. et al. Activity of NiW catalysts supported on TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed oxides: Effect of Ti incorporation method on the HDS of 4,6-DMDBT // *Catal. Today.* - 2005. - V. 107. - № Supplement C. - P. 879–884.
37. Kabe T. et al. Effects of H<sub>2</sub>S on hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene on alumina-supported NiMo and NiW catalysts // *Appl. Catal. Gen.* - 2001. - V. 209. - № 1. - P. 237–247.
38. Topsøe H., Clausen B.S., Massoth F.E. *Hydrotreating Catalysis* // *Catalysis* / ed. Anderson P.D.J.R., Boudart P.D.M. Springer Berlin Heidelberg, - 1996. - P. 1–269.
39. Cooper B.H., Stanislaus A., Hannerup P.N. Diesel aromatics saturation: A comparative study of four catalyst systems // *ACS Prepr. Div Fuel Chem.* - 1992. - V. 37. - № 1. - P. 6.
40. Robinson W. et al. Development of deep hydrodesulfurization catalysts: II. NiW, Pt and Pd catalysts tested with (substituted) dibenzothiophene // *Fuel Process. Technol.* - 1999. - V. 61. - № 1. - P. 103–116.
41. Tao X. et al. Effect of morphology properties of NiW catalysts on hydrodesulfurization for individual sulfur compounds in fluid catalytic cracking diesel // *Fuel Process. Technol.* - 2014. - V. 118. - P. 200–207.
42. Fan Y. et al. Citric acid-assisted hydrothermal method for preparing NiW/USY–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ultradeep hydrodesulfurization catalysts // *J. Catal.* - 2011. - V. 279. - № 1. - P. 27–35.
43. Wang Y. et al. Interaction of coupled titanium and phosphorous on USY to tune hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT and FCC LCO over NiW catalyst // *Fuel Process. Technol.* - 2014. - V. 128. - P. 166–175.
44. Trimm D.L. et al. *Catalysts in Petroleum Refining* - 1989. Elsevier, - 1990. - 622 p.
45. Старцев А.Н. Сульфидные катализаторы гидроочистки: синтез, структура, свойства. - Новосибирск: Акад. изд-во "Гео", - 2007. — 206 с.
46. Topsøe H. et al. In situ Mössbauer emission spectroscopy studies of unsupported and supported sulfided CoMo hydrodesulfurization catalysts: Evidence for and nature of a CoMoS phase // *J. Catal.* - 1981. - V. 68. - № 2. - P. 433–452.

47. Topsøe, H.; Clausen, B.S. Importance of Co-Mo-S type structures in hydrodesulfurization // *Catal Rev-Sci Eng.* - 1984. - № 26. - P. 395–420.
48. Topsøe, H.; Candia, R.; Topsøe, N.-Y.; Clausen, B. S. “On the state of Co-Mo-S model”. // *Bull. Soc. Chim. Belg.* - 1984. - № 93. - P. 783–805.
49. Daage M., Chianelli R.R. Structure-Function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: The “Rim-Edge” Model // *J. Catal.* - 1994. - V. 149. - № 2. - P. 414–427.
50. Topsøe N.-Y., Topsøe H. Characterization of the structures and active sites in sulfided CoMoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiMoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts by NO chemisorption // *J. Catal.* - 1983. - V. 84. - № 2. P. 386–401.
51. Wivel C. et al. Mössbauer emission studies of calcined Co/MoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Catalytic significance of Co precursors // *J. Catal.* - 1984. - V. 87. - № 2. - P. 497–513.
52. Wivel C. et al. On the catalytic significance of a Co□Mo□S phase in CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrodesulfurization catalysts: Combined in situ Mössbauer emission spectroscopy and activity studies // *J. Catal.* - 1981. - V. 68. - № 2. - P. 453–463.
53. H. Topsøe, B.S. Clausen, R. Candia, C. Wivel, S. Mørup // *Bull. Soc. Chim. Belg.* - 1981. - V. 90. P. - 1189.
54. Meer Y.V.D. et al. Characterization of Carbon- and Alumina-Supported NiW and CoW Sulfided Catalysts // *Industrial Applications of the Mössbauer Effect* / ed. Cook D.C., Hoy G.R. Springer Netherlands, - 2002. - P. 51–57.
55. Reinhoudt H.R. et al. Characterization of the Active Phase in NiW/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts in Various Stages of Sulfidation with FTIR(NO) and XPS // *J. Catal.* - 2000. - V. 196. - № 2. - P. 315–329.
56. Bouwens S.M.A.M. et al. On the Structural Differences Between Alumina-Supported Comos Type I and Alumina-, Silica-, and Carbon-Supported Comos Type II Phases Studied by XAFS, MES, and XPS // *J. Catal.* - 1994. - V. 146. - № 2. - P. 375–393.
57. Kelly S. D. et al. Structural characterization of Ni–W hydrocracking catalysts using in situ EXAFS and HRTEM // *Journal of Catalysis.* – 2009. – T. 263. – №. 1. – C. 16-33.
58. Reinhoudt H. et al. The Nature of the Active Phase in Sulfided NiW/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Relation to Its Catalytic Performance in Hydrodesulfurization Reactions // *J. Catal.* – 2001. – V. 203. – № 2. – P. 509–515.
59. Stanislaus A. et al. Effect of thermal treatment on the sintering and structural changes of cobalt—molybdenum/alumina and nickel—molybdenum/alumina hydrotreating catalysts // *Appl. Catal.* – 1988. – V. 41. – № Supplement C. – P. 109–119.
60. Lewis J.M. et al. Phosphorus promotion in nickel-molybdenum/alumina catalysts: model compound reactions and gas oil hydroprocessing // *Appl. Catal. Gen.* – 1992. – V. 84. – № 2. – P. 103–121.
61. van Veen J.A.R. et al. A <sup>57</sup>CO Mössbauer emission spectrometric study of some supported CoMo hydrodesulfurization catalysts // *J. Catal.* – 1992. – V. 133. – № 1. – P. 112–123.

62. Reinhoudt H.R. et al. The Evolution of Surface Species in NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts in Various Stages of Sulfidation: A Quasi-in-Situ High Resolution Transmission Electron Microscopic Investigation // *J. Catal.* – 1998. – V. 179. – № 2. – P. 443–450.
63. Hensen E.J.M. et al. The Relation between Morphology and Hydrotreating Activity for Supported MoS<sub>2</sub> Particles // *J. Catal.* – 2001. – V. 199. – № 2. – P. 224–235.
64. Kordulis C. et al. NiW/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by modified equilibrium deposition filtration (MEDF) and non-dry impregnation (NDI): Characterization and catalytic activity evaluation for the production of low sulfur gasoline in a HDS pilot plant // *Appl. Catal. Gen.* – 2001. – V. 209. – № 1–2. – P. 85–95.
65. Wang H. et al. Highly dispersed NiW/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst prepared by hydrothermal deposition method // *Catal. Today.* – 2007. – V. 125. – № 3. – P. 149–154.
66. Olivas A., Zepeda T.A. Impact of Al and Ti ions on the dispersion and performance of supported NiMo(W)/SBA-15 catalysts in the HDS and HYD reactions // *Catal. Today.* – 2009. – V. 143. – № 1. P. – 120–125.
67. Berhaut G. et al. The single-layered morphology of supported MoS<sub>2</sub>-based catalysts—The role of the cobalt promoter and its effects in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene // *Appl. Catal. Gen.* – 2008. – V. 345. – № 1. – P. 80–88.
68. Delmon B. Selectivity in Hds, Hdn, Hdo and Hydrocracking Contribution of Remote Control and Other New Concepts // *Bull. Sociétés Chim. Belg.* – 1995. – V. 104. – № 4–5. – P. 173–187.
69. Vradman L., Landau M.V. Structure–Function Relations in Supported Ni–W Sulfide Hydrogenation Catalysts // *Catal. Lett.* – 2001. – V. 77. – № 1–3. – P. 47–54.
70. Breyse M. et al. Influence of sulphidation conditions on the properties of NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrotreating catalysts // *Catal. Today.* – 1988. – V. 4 – № 1. P. – 39–55.
71. Coulier L. et al. Influence of Support-Interaction on the Sulfidation Behavior and Hydrodesulfurization Activity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Supported W, CoW, and NiW Model Catalysts // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – V. 106. – № 23. – P. 5897–5906.
72. Zuo D. et al. The formation of the active phases in sulfided NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts and their evolution during post-reduction treatment // *Catal. Today.* – 2004. – V. 93–95. – P. 751–760.
73. Zuo D. et al. Acid–base properties of NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfided catalysts: relationship with hydrogenation, isomerization and hydrodesulfurization reactions // *J. Mol. Catal. Chem.* – 2004. – V. 211 – № 1–2. – P. 179–189.
74. Vissenberg M.J. et al. The Effect of Support Interaction on the Sulfidability of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- and TiO<sub>2</sub>-Supported CoW and NiW Hydrodesulfurization Catalysts // *J. Catal.* – 2001. – V. 198 – № 2. – P. 151–163.
75. Kooyman P.J. et al. Quasi in situ sequential sulfidation of CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> studied using high-resolution electron microscopy // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – V. 106. – № 45. – P. 11795–11799.
76. Shimada H. Morphology and orientation of MoS<sub>2</sub> clusters on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> supports and their effect on catalytic performance // *Catal. Today.* – 2003. – V. 86. – № 1–4. – P. 17–29.

77. Радченко Е. Д., Нефедов Б. К., Алиев Р. Р. // Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки. М.: Химия, 1987. – 224 с.
78. Klimova T., Solís Casados D., Ramírez J. New selective Mo and NiMo HDS catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO(x) mixed oxides // *Catal. Today*. – 1998. – V. 43. – № 1. – P. 135–146.
79. Wu L. et al. The role of MgO in the formation of surface active phases of CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO catalysts for hydrodesulfurization of dibenzothiophene // *Catal. Commun.* – 2009. – V. 11. – № 4. – P. 302–305.
80. Ji Y. et al. Promoting effects in hydrogenation and hydrodesulfurization reactions on the zirconia and titania supported catalysts // *Appl. Catal. Gen.* – 2004. – V. 257. – № 2. – P. 157–164.
81. Eliche-Quesada D. et al. Superficial characterization and hydroconversion of tetralin over NiW sulfide catalysts supported on zirconium doped mesoporous silica // *Appl. Catal. Gen.* – 2004. – V. 262. – № 1. – P. 111–120.
82. Al-Dalama K., Stanislaus A. A Comparative Study of the Influence of Chelating Agents on the Hydrodesulfurization (HDS) Activity of Alumina and Silica–Alumina-Supported CoMo Catalysts // *Energy Fuels*. – 2006. – V. 20. – № 5. – P. 1777–1783.
83. Iwamoto R., Grimblot J. Influence of Phosphorus on the Properties of Alumina-Based Hydrotreating Catalysts // *Advances in Catalysis* / ed. Werner O. Haag B.C.G. and H.K. Academic Press, – 1999. – V. 44. – P. 417–503.
84. Maity S.K. et al. Effect of preparation methods and content of phosphorus on hydrotreating activity // *Catal. Today*. – 2008. – V. 130. – № 2–4. – P. 374–381.
85. Maity S.K. et al. Effect of phosphorus on activity of hydrotreating catalyst of Maya heavy crude // *Catal. Today*. – 2005. – V. 109. – № 1–4. – P. 42–48.
86. XIANG C. et al. Effect of phosphorus on the hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation performance of presulfided NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst // *J. Fuel Chem. Technol.* – 2011. – V. 39. – № 5. – P. 355–360.
87. Rashidi F. et al. Ultradeep hydrodesulfurization of diesel fuels using highly efficient nanoalumina-supported catalysts: Impact of support, phosphorus, and/or boron on the structure and catalytic activity // *J. Catal.* – 2013. – V. 299. – P. 321–335.
88. Ferdous D., Dalai A.K., Adjaye J. A series of NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts containing boron and phosphorus: Part I. Synthesis and characterization // *Appl. Catal. Gen.* – 2004. – V. 260. – № 2. – P. 137–151.
89. Cimino A., Lo J., Schiavello M. Effect of zinc, gallium, and germanium ions on the structural and magnetic properties of nickel ions supported on alumina // *J. Phys. Chem.* – 1975. – V. 79. – № 3. – P. 243–249.
90. Atanasova P., Halachev T. Characterization of Phosphorus Containing Ni–W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts // *Studies in Surface Science and Catalysis* / ed. L. GUCZI F.S. and P.T. Elsevier, – 1993. – V. 75. – P. 1907–1910.
91. Sun M., Nicosia D., Prins R. The effects of fluorine, phosphate and chelating agents on hydrotreating catalysts and catalysis // *Catal. Today*. – 2003. – V. 86. – № 1–4. – P. 173–189.

92. Corma A., Martínez A., Martínez-Soria V. Catalytic Performance of the New Delaminated ITQ-2 Zeolite for Mild Hydrocracking and Aromatic Hydrogenation Processes // *J. Catal.* – 2001. – V. 200, – № 2. – P. 259–269.
93. Agudelo J.L. et al. Influence of steam-calcination and acid leaching treatment on the VGO hydrocracking performance of faujasite zeolite // *Fuel Process. Technol.* – 2015. – V. 133, – № Supplement C. – P. 89–96.
94. Sato K. et al. Role of HY Zeolite Mesopores in Hydrocracking of Heavy Oils // *J. Catal.* – 2001. – V. 200, – № 2. – P. 288–297.
95. Hassan A. et al. A comparison between  $\beta$ - and USY-zeolite-based hydrocracking catalysts // *Appl. Catal. Gen.* – 2001. – V. 220, – № 1. – P. 59–68.
96. Zhang X. et al. Structural features of binary microporous zeolite composite Y-Beta and its hydrocracking performance // *Catal. Today.* – 2010. – V. 149, – № 1. – P. 212–217.
97. Corma A. et al. Hydrocracking-hydroisomerization of n-decane on amorphous silica-alumina with uniform pore diameter // *Appl. Catal. Gen.* – 1997. – V. 152, – № 1. – P. 107–125.
98. Calemma V., Peratello S., Perego C. Hydroisomerization and hydrocracking of long chain n-alkanes on Pt/amorphous SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst // *Appl. Catal. Gen.* – 2000. – V. 190, – № 1. – P. 207–218.
99. Ward J.W. Hydrocracking processes and catalysts // *Fuel Process. Technol.* – 1993. – V. 35, – № 1. – P. 55–85.
100. van Dijk A. et al. Evaluation of hydrocracking catalysts in recycle tests // *Catal. Today.* – 1991. – V. 11, – № 1. – P. 129–139.
101. Zhao Q. et al. Core-shell structured zeolite-zeolite composites comprising Y zeolite cores and nano- $\beta$  zeolite shells: Synthesis and application in hydrocracking of VGO oil // *Chem. Eng. J.* – 2014. – V. 257, – № Supplement C. – P. 262–272.
102. Tao Y. et al. Mesopore-Modified Zeolites: Preparation, Characterization, and Applications // *Chem. Rev.* – 2006. – V. 106, – № 3. – P. 896–910.
103. Dik P.P. et al. Silica-alumina based nickel-molybdenum catalysts for vacuum gas oil hydrocracking aimed at a higher diesel fraction yield // *Catal. Ind.* – 2014. – V. 6, – № 3. – P. 231–238.
104. Dik P.P. et al. Composition of stacked bed for VGO hydrocracking with maximum diesel yield // *Catal. Today.* – 2014. – V. 220. – P. 124–132.
105. Duan A. et al. Hydrodesulphurization performance of NiW/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for ultra clean diesel // *Catal. Today.* – 2009. – V. 140, – № 3–4. – P. 187–191.
106. Wan G. et al. NiW/AMBT catalysts for the production of ultra-low sulfur diesel // *Catal. Today.* – 2010. – V. 158, – № 3. – P. 521–529.
107. Duan A. et al. Preparation and Evaluation of the Composite Containing USL Zeolite-Supported NiW Catalysts for Hydrotreating of FCC Diesel // *Energy Fuels.* – 2010. – V. 24, – № 2. – P. 796–803.

108. Wan G. et al. Hydrodesulfurization of Fluidized Catalytic Cracking Diesel Oil over NiW/AMB Catalysts Containing H-Type  $\beta$ -Zeolite in Situ Synthesized from Kaolin Material // *Energy Fuels*. – 2009. – V. 23, – № 8. – P. 3846–3852.
109. Dufresne P. Hydroprocessing catalysts regeneration and recycling // *Appl. Catal. Gen.* – 2007. – V. 322, – № Supplement C. – P. 67–75.
110. Díaz de León J.N. et al. Support effects of NiW catalysts for highly selective sulfur removal from light hydrocarbons // *Appl. Catal. B Environ.* – 2017. – V. 213. – P. 167–176.
111. López-Benítez A. et al. Novel NiW hydrodesulfurization catalysts supported on Sol-Gel Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *J. Catal.* – 2017. – V. 354, – № Supplement C. – P. 197–212.
112. Subsadsana M. et al. Synthesis and catalytic performance of bimetallic NiMo- and NiW-ZSM-5/MCM-41 composites for production of liquid biofuels // *J. Fuel Chem. Technol.* – 2017. – V. 45. – № 7. – P. 805–816.
113. Lee S.-U. et al. Selective ring opening of phenanthrene over NiW-supported mesoporous HY zeolite catalyst depending on their mesoporosity // *Mater. Res. Bull.* – 2017.
114. Díaz de León J.N. Binary  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as supports of NiW catalysts for hydrocarbon sulfur removal // *Appl. Catal. B Environ.* – 2016. – V. 181, – № Supplement C. – P. 524–533.
115. Cruz Pérez A.E. et al. NiW/MgO-TiO<sub>2</sub> catalysts for dibenzothiophene hydrodesulfurization: Effect of preparation method // *Catal. Today*. – 2016. – V. 271, – № Supplement C. – P. 28–34.
116. Dugulan A.I., Hensen E.J.M., van Veen J.A.R. Effect of pressure on the sulfidation behavior of NiW catalysts: A 182W Mössbauer spectroscopy study // *Catal. Today*. – 2010. – V. 150. – № 3. – P. 224–230.
117. Wang Y. et al. Effect of phosphorus modified USY on coupled hydrogenation and ring opening performance of NiW/USY + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydro-upgrading catalyst // *Fuel Process. Technol.* – 2013. – V. 106. – P. 141–148.
118. van der Meer Y. et al. Characterization and thiophene hydrodesulfurization activity of amorphous-silica-alumina-supported NiW catalysts // *J. Catal.* – 2004. – V. 228. – № 2. – P. 433–446.
119. Обзор рынка вольфрама в СНГ (11 издание) / ООО «Исследовательская группа «ИНФОМАЙН», – 2014, – 248 с.
120. Lassner E., Schubert W.-D. Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds. Springer Science & Business Media, – 2012. – 432 p.
121. Ирисова К.Н., Смирнов В.К., Асеева А.П., Чванова Е.С., Талисман Е.Л. Способ получения катализатора гидрирования ароматических углеводородов: pat. RU 2198733 USA. – 2003.
122. Ирисова К.Н. et al. Способ приготовления катализатора гидрооблагораживания нефтяных фракций: pat. RU 2216404 USA. – 2003.

123. Aben Pieter C, Kouwenhoven, Herman W. Process for the catalytic hydrogenation of aromatic hydrocarbons: pat. US3397249 A USA. – 1968.
124. Grodek R. J., Hay J. O. Process for converting ammonium paratungstate to a more soluble form : пат. 3472613 CIIA. – 1969.
125. Cruywagen J.J., Saayman L.J., Niven M.L. Complexation between tungsten(VI) and citrate: The crystal and molecular structure of a dinuclear complex,  $\text{Na}_6[\text{W}_2\text{O}_5(\text{cit})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  // *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* – 1992. – V. 22. – № 6. – P. 737–740.
126. Llopis E. et al. Tungsten(VI) complexes with citric acid ( $\text{H}_4\text{cit}$ ). Structural characterisation of  $\text{Na}_6[\{\text{WO}_2(\text{cit})\}_2\text{O}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1993. – № 7. – P. 1121–1124.
127. Hlaibi M. et al. Structures and Stabilities of Tungstate Complexes of .alpha.-Hydroxy Acids. 183W NMR Study of the Influence of Ligand Substitution // *Inorg. Chem.* – 1995. – V. 34. – № 17. – P. 4434–4440.
128. Llopis E., Ramirez J.A., Cervilla A. Tungsten-mannitol and sorbitol complexes: Structural characterization by IR and carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy // *Polyhedron.* – 1986. – V. 5. – № 12. – P. 2069–2074.
129. Davantès A., Costa D., Lefèvre G. Infrared Study of (Poly)tungstate Ions in Solution and Sorbed into Layered Double Hydroxides: Vibrational Calculations and In Situ Analysis // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – V. 119. – № 22. – P. 12356–12364.
130. Hastings J.J., Howarth O.W. A 183W, 1H and 17O nuclear magnetic resonance study of aqueous isopolytungstates // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1992. – № 2. – P. 209–215.
131. Pauling L. *General Chemistry*. Courier Corporation, – 2014. – 984 p.
132. Caldeira M.M., Ramos M.L., Gil V.M.S. Complexes of W(VI) and Mo(VI) with glycolic, lactic, chloro- and phenyl-lactic, mandelic, and glyceric acids studied by 1H and 13C nuclear magnetic resonance spectroscopy // *Can. J. Chem.* – 1987. – V. 65. – № 4. – P. 827–832.
133. Cervilla A., Ramírez J.A., Beltrán-Porter A. Compounds of WVI with 1(+)-sorbitol: Study of formation and interconversion equilibria // *Transit. Met. Chem.* – 1983. – V. 8. – № 1. – P. 21–25.
134. Kishan G. et al. Sulfidation and Thiophene Hydrodesulfurization Activity of Nickel Tungsten Sulfide Model Catalysts, Prepared without and with Chelating Agents // *J. Catal.* – 2000. – V. 196. – № 1. – P. 180–189.
135. Ohta Y. et al. Effect of chelating agents on HDS and aromatic hydrogenation over CoMo- and NiW/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  // *Studies in Surface Science and Catalysis* / ed. B. Delmon G.F.F. and P.G. Elsevier, – 1999. – V. 127. – P. 161–168.
136. Santolalla-Vargas C.E. et al. Effects of pH and chelating agent on the NiWS phase formation in NiW/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  HDS catalysts // *Mater. Chem. Phys.* – 2015. – V. 166. – P. 105–115.
137. Shimizu T. et al. Highly active hydrotreatment catalysts prepared with chelating agents // *Catal. Today.* – 1998. – V. 45. – № 1–4. – P. 271–276.

138. Koizumi N. et al. Simultaneous promotion of hydrogenation and direct desulfurization routes in hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over NiW catalyst by use of SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support in combination with trans-1,2-diaminocyclohexane-N,N,N',N'-tetraacetic acid // *Appl. Catal. Gen.* – 2010. – V. 383, – № 1–2. – P. 79–88.
139. Li H. et al. Essential role of citric acid in preparation of efficient NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> HDS catalysts // *Appl. Catal. Gen.* – 2011. – V. 403. – № 1–2. – P. 75–82.
140. Kishan G. et al. Preparation of highly active NiW hydrotreating modelcatalysts with 1,2-cyclohexanediamine-N,N,N',N'-tetraacetic acid (CyDTA) as a chelating agent // *Chem. Commun.* – 2000. – № 13. – P. 1103–1104.
141. Kishan G. et al. Promoting Synergy in CoW Sulfide Hydrotreating Catalysts by Chelating Agents // *J. Catal.* – 2001. – V. 200. – № 1. – P. 194–196.
142. Yoshimura Y. et al. Preparation of nickel-tungstate catalysts by a novel impregnation method // *Catal. Today.* – 1996. – V. 29. – № 1–4. – P. 221–228.
143. Nie H. et al. Effect of citric acid on sulfidation behavior of NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrodesulfurization catalyst // *Shiyou Xuebao Shiyou JiagongActa Pet. Sin. Pet. Process. Sect.* – 2010. – V. 26. – № 3. – P. 329–335.
144. Klimova T.E. et al. Behavior of NiMo/SBA-15 catalysts prepared with citric acid in simultaneous hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene // *J. Catal.* – 2013. – V. 304. – P. 29–46.
145. Calderón-Magdaleno M.Á., Mendoza-Nieto J.A., Klimova T.E. Effect of the amount of citric acid used in the preparation of NiMo/SBA-15 catalysts on their performance in HDS of dibenzothiophene-type compounds // *Catal. Today.* – 2014. – V. 220–222. – P. 78–88.
146. Escobar J. et al. Effect of chelating ligands on Ni–Mo impregnation over wide-pore ZrO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> // *J. Mol. Catal. Chem.* – 2008. – V. 287. – № 1–2. – P. 33–40.
147. Zhang Y. et al. Redispersion effects of citric acid on CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrodesulfurization catalysts // *Catal. Commun.* – 2016. – V. 82. – P. 20–23.
148. Klimov O.V. et al. Bimetallic Co-Mo-complexes with optimal localization on the support surface: A way for highly active hydrodesulfurization catalysts preparation for different petroleum distillates // *Studies in Surface Science and Catalysis* / ed. E.M. Gaigneaux M.D. S. Hermans, P.A. Jacobs, J.A. Martens and P. Ruiz. Elsevier, – 2010. – V. 175. – P. 509–512.
149. Pashigreva A.V. et al. The superior activity of the CoMo hydrotreating catalysts, prepared using citric acid: what's the reason? // *Studies in Surface Science and Catalysis* / ed. E.M. Gaigneaux M.D. S. Hermans, P.A. Jacobs, J.A. Martens and P. Ruiz. Elsevier, – 2010. – V. 175. – P. 109–116.
150. Klimov O.V. et al. Bimetallic Co–Mo complexes: A starting material for high active hydrodesulfurization catalysts // *Catal. Today.* – 2010. – V. 150. – № 3–4. – P. 196–206.
151. Nicosia D., Prins R. The effect of phosphate and glycol on the sulfidation mechanism of CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrotreating catalysts: an in situ QEXAFS study // *J. Catal.* – 2005. – V. 231. – № 2. – P. 259–268.

152. Gutiérrez-Alejandre A. et al. On the role of triethylene glycol in the preparation of highly active Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrodesulfurization catalysts: A spectroscopic study // *Appl. Catal. B Environ.* – 2015. – V. 166–167. – P. 560–567.
153. Pereira L.G. et al. MoO<sub>3</sub>-based HDS catalyst obtained by the polymeric precursor method // *Mater. Lett.* – 2006. – V. 60. – № 21–22. – P. 2638–2641.
154. Vandillen A. et al. Synthesis of supported catalysts by impregnation and drying using aqueous chelated metal complexes // *J. Catal.* – 2003. – V. 216. – № 1–2. – P. 257–264.
155. Gutiérrez O.Y. et al. Deep HDS over NiMo/Zr-SBA-15 catalysts with varying MoO<sub>3</sub> loading // *Catal. Today.* – 2008. – V. 130. – № 2. – P. 292–301.
156. Pashigreva A.V. et al. Activity and sulfidation behavior of the CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrotreating catalyst: The effect of drying conditions // *Catal. Today.* – 2010. – V. 149. – № 1–2. – P. 19–27.
157. Bukhtiyarova G.A. et al. EXAFS study of oxide precursors of the high active Co-Mo hydrotreating catalysts: Effect of drying conditions // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* – 2009. – V. 603. – № 1–2. – P. 119–121.
158. Afanasiev P. Calculation of MoS<sub>2</sub> slabs morphology descriptors from transmission electron microscopy data revisited. Case study of the influence of citric acid and treatment conditions on the properties of MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Appl. Catal. Gen.* – 2017. – V. 529. – P. 10–19.
159. Иванова А.С. et al. Гидрокрекинг вакуумного газойля в присутствии нанесенных Ni-W-катализаторов // *Кинетика И Катализ.* – 2011. – V. 52. – № 3. – P. 457–469.
160. Li W. et al. Versatile inorganic-organic hybrid WO<sub>x</sub>-ethylenediamine nanowires: Synthesis, mechanism and application in heavy metal ion adsorption and catalysis // *Nano Res.* – 2014. – V. 7. – № 6. – P. 903–916.
161. Tarakeshwar P., Manogaran S. Ground state vibrations of citric acid and the citrate trianion—an ab initio study // *Spectrochim. Acta Part Mol. Spectrosc.* – 1994. – V. 50. – № 14. – P. 2327–2343.
162. Pasilis S.P., Pemberton J.E. Speciation and Coordination Chemistry of Uranyl(VI)–Citrate Complexes in Aqueous Solution // *Inorg. Chem.* – 2003. – V. 42. – № 21. – P. 6793–6800.
163. Deacon G.B., Phillips R.J. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination // *Coord. Chem. Rev.* – 1980. – V. 33. – № 3. – P. 227–250.
164. Klimov O.V. et al. Co-Mo catalysts for ultra-deep HDS of diesel fuels prepared via synthesis of bimetallic surface compounds // *J. Mol. Catal. Chem.* – 2010. – V. 322. – № 1–2. – P. 80–89.
165. Tsay J., Fang T. Effects of Molar Ratio of Citric Acid to Cations and of pH Value on the Formation and Thermal-Decomposition Behavior of Barium Titanium Citrate // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1999. – V. 82. – № 6. – P. 1409–1415.

166. Федотов М.А. Исследование аниона  $[\text{NiMo}(\text{9})\text{O}(\text{32})](\text{6-})$  и его взаимодействия с ионами d- и f-элементов в водных растворах методом ЯМР ( $^{17}\text{O}$ ,  $^{95}\text{Mo}$  и других ядер // Журнал Неорганической Химии. – 1990. – V. 35. – № 8. – P. 2100–2103.
167. Климов О.В. et al. Комплексные Соединения, Образующиеся В Растворе Из Парамолибдата Аммония, Ортофосфорной Кислоты, Нитратов Кобальта Или Никеля И Карбамида, И Приготовленные На Их Основе Катализаторы Гидроочистки Дизельного Топлива // Кинетика И Катализ. – 2009. – V. 50. – № 6. – P. 903–909.
168. Федотов М.А., Максимовская Р.И. СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ ЯМР В ХИМИИ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ V, Mo, W // Журнал Структурной Химии. – 2006. – V. 47. – № 5. – P. 961–984.
169. Cervilla A., Ramirez J.A., Llopis E. Compounds of tungsten(VI) with citric acid: A spectrophotometric, polarimetric and hydrogen-1, carbon-13 N.M.R. study of the formation and interconversion equilibria in aqueous solution // Transit. Met. Chem. – 1986. – V. 11. – № 5. – P. 186–192.
170. Sun K.-Q., Marceau E., Che M. Evolution of nickel speciation during preparation of Ni-SiO(2) catalysts: effect of the number of chelating ligands in  $[\text{Ni}(\text{en})_x(\text{H}_2\text{O})_{6-2x}]^{2+}$  precursor complexes // Phys. Chem. Chem. Phys. PCCP. – 2006. – V. 8. – № 14. – P. 1731–1738.
171. Bonneviot L. et al. Characterization by UV-vis-NIR reflectance spectroscopy of the exchange sites of nickel on silica // J. Colloid Interface Sci. – 1990. – V. 134. – № 2. – P. 534–547.
172. Rajendran M., Rao M.S. Formation of BaTiO<sub>3</sub> from Citrate Precursor // J. Solid State Chem. – 1994. – V. 113. – № 2. – P. 239–247.
173. Wyrzykowski D. et al. Thermal behaviour of citric acid and isomeric aconitic acids // J. Therm. Anal. Calorim. – 2011. – V. 104. – № 2. – P. 731–735.
174. Häufe P. Raman-spectrophotometric determination of the tungstate anion and its isopolyanions in aqueous systems // Fresenius Z. Für Anal. Chem. – 1982. – V. 310. – № 5. – P. 388–391.
175. Martín C. et al. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-supported WO<sub>3</sub>: a comparative study with WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Catal. Today. – 2003. – V. 78. – № 1–4. – P. 365–376.
176. Chan S.S. et al. Laser Raman Characterization Of Tungsten Oxide On Alumina // Stud. Surf. Sci. Catal. – 1984. – V. 19. – P. 259–266.
177. Rynkowski J.M., Paryjczak T., Lenik M. On the nature of oxidic nickel phases in NiO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts // Appl. Catal. Gen. – 1993. – V. 106. – № 1. – P. 73–82.
178. Suárez-Toriello V.A. et al. Influence of the solution pH in impregnation with citric acid and activity of Ni/W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts // J. Mol. Catal. Chem. – 2015. – V. 404–405. – P. 36–46.
179. Mangnus P.J., Bos A., Moulijn J.A. Temperature-Programmed Reduction of Oxidic and Sulfidic Alumina-Supported NiO, WO<sub>3</sub>, and NiO-WO<sub>3</sub> Catalysts // J. Catal. – 1994. – V. 146. – № 2. – P. 437–448.

180. Benitez V.M., Fígoli N.S. About the importance of surface W species in  $WO_x/Al_2O_3$  during n-butene skeletal isomerization // *Catal. Commun.* – 2002. – V. 3. – № 10. – P. 487–492.
181. Southmayd D.W., Contescu C., Schwarz J.A. Temperature-programmed reduction and oxidation of nickel supported on  $WO_3-Al_2O_3$  composite oxides // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1993. – V. 89. – № 12. – P. 2075–2083.
182. Spojakina A., Palcheva R., Jiratova K., Tyuliev G., Petrov L. Synergism Between Ni and W in the NiW/ $\gamma-Al_2O_3$  Hydrotreating Catalysts // *Catal. Lett.* – 2005. – V. 104. – № 1–2. – P. 45–52.
183. Tayeb K. B., Lamonier C., Lancelot C., Fournier M., Payen E., Bonduelle A., Bertocini F. Study of the active phase of NiW hydrocracking sulfided catalysts obtained from an innovative heteropolyanion based preparation // *Catal. Today.* – 2010. – V. 150. – № 3–4. – P. 207–212.
184. Benitez A., Ramirez J., Fierro J. L. G., Agudo A. L. Effect of fluoride on the structure and activity of NiW/ $Al_2O_3$  catalysts for HDS of thiophene and HDN of pyridine // *Appl. Catal. Gen.* – 1996. – V. 144. – № 1. – P. 343–364.
185. Hensen E. J. M., Van der Meer Y., Van Veen J. A. R., Niemantsverdriet J. W. Insight into the formation of the active phases in supported NiW hydrotreating catalysts // *Appl. Catal. Gen.* – 2007. – V. 322. – P. 16–32.
186. Nikulshin P. A., Minaev P. P., Mozhaev A. V., Maslakov K. I., Kulikova M. S., Pimerzin A.A. Investigation of co-effect of 12-tungstophosphoric heteropolyacid, nickel citrate and carbon-coated alumina in preparation of NiW catalysts for HDS, HYD and HDN reactions // *Appl. Catal. B Environ.* – 2015. – V. 176–177. – P. 374–384.
187. Jian M., Prins R. Kinetic study of the HDN of quinoline over NiMo(P)/ $Al_2O_3$  catalysts // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1998. – V. 113. – P. 111–123.
188. Minaev P. P., Nikulshin P. A., Kulikova M. S., Pimerzin A. A., Kogan V. M. NiWS/ $Al_2O_3$  hydrotreating catalysts prepared with 12-tungstophosphoric heteropolyacid and nickel citrate: Effect of Ni/W ratio // *Appl. Catal. Gen.* – 2015. – V. 505.– № Supplement C. – P. 456–466.